

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-077289

(43)Date of publication of application : 24.03.1998

(51)Int.Cl.

C07F 9/54

C08G 65/10

(21)Application number : 08-339699

(71)Applicant : MITSUI PETROCHEM IND LTD

(22)Date of filing : 19.12.1996

(72)Inventor : NOBORI TADAHITO
JINNO MASAHIRO
SUZUKI TOSHIAKI
MIZUTANI KAZUMI
KIYONO SHINJI
SONOBE YOSHIO
TAKAGI USAJI

(30)Priority

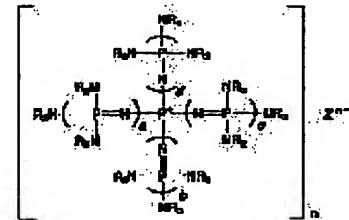
Priority number	Priority date	Priority country
08 32018	20.02.1996	JP
08 39342	27.02.1996	JP
08 57181	14.03.1996	JP
08114773	09.05.1996	JP
08118851	14.05.1996	JP
08133983	28.05.1996	JP
08183545	12.07.1996	JP

(54) PHOSPHAZENIUM SALT, ITS PRODUCTION AND PRODUCTION OF POLYALKYLENE OXIDE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce a new phosphazinium salt useful as an active species, etc., for organic reactions and further as a polymerizing catalyst, etc., for alkylene oxides by reacting a salt of a phosphazinium cation with an inorganic anion with an alkali metallic salt of an active hydrogen compound.

SOLUTION: This new phosphazinium salt of an active hydrogen compound is represented by formula I [(n) is an integer of 1-8 and denotes the number of phosphazinium cations; Zz- is an anion of an (n)-valent active hydrogen compound in the form derived by eliminating (n) X protons from the active hydrogen compound having the maximum 8 active hydrogens on the oxygen or nitrogen atom ; (a) to (d) are each an integer of ≤ 3 or 0; all the (a) to (d) are not simultaneously 0; Rs are each a 1-10C hydrocarbon and two Rs on the same nitrogen atom may mutually be bonded to form a ring structure] and is useful as a reactive active species, etc., for organic reactions. The salt is produced by reacting a salt represented by formula II](m) is an integer of 1-3 and denotes the number of phosphazinium cations; Xm- is an (m)-valent inorganic anion] with a salt



represented by the formula, M+nZn- (M is an alkali metal).

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 08.08.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3497054

[Date of registration] 28.11.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-77289

(43)公開日 平成10年(1998)3月24日

(51)Int.Cl.⁶
C 07 F 9/54
C 08 G 65/10

識別記号 広内整理番号
NQE

F I
C 07 F 9/54
C 08 G 65/10

技術表示箇所
NQE

審査請求 未請求 請求項の数26 OL (全 57 頁)

(21)出願番号 特願平8-339699
(22)出願日 平成8年(1996)12月19日
(31)優先権主張番号 特願平8-32018
(32)優先日 平8(1996)2月20日
(33)優先権主張国 日本(JP)
(31)優先権主張番号 特願平8-39342
(32)優先日 平8(1996)2月27日
(33)優先権主張国 日本(JP)
(31)優先権主張番号 特願平8-57181
(32)優先日 平8(1996)3月14日
(33)優先権主張国 日本(JP)

(71)出願人 000003126
三井東圧化学株式会社
東京都千代田区霞が関三丁目2番5号
(72)発明者 畠 忠仁
神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
東圧化学株式会社内
(72)発明者 神野 政弘
神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
東圧化学株式会社内
(72)発明者 鈴木 俊彰
京都府京都市左京区岩倉花園町523-1-
2

最終頁に続く

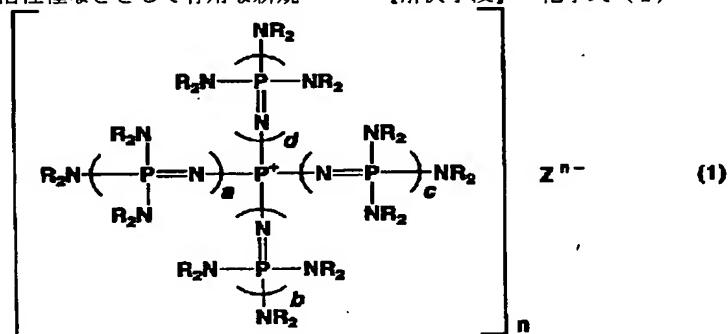
(54)【発明の名称】 ホスファゼニウム塩およびその製造方法ならびにポリアルキレンオキシドの製造方法

(57)【要約】

【課題】 有機反応の反応活性種などとして有用な新規

な化合物を提供する。

【解決手段】 化学式(1)

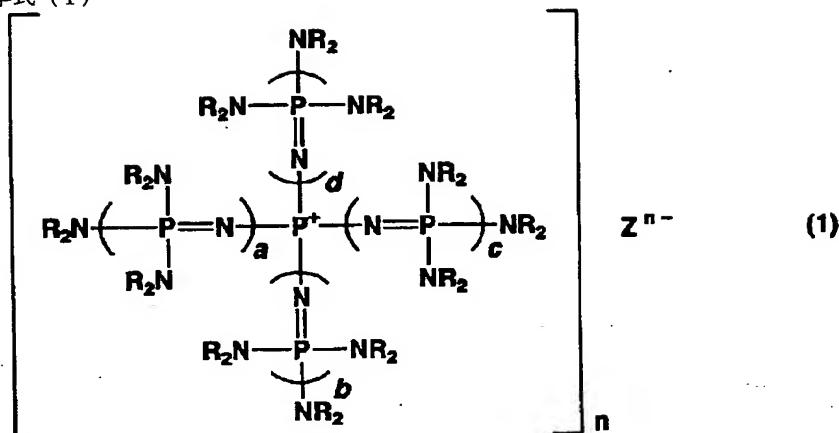


で表される活性水素化合物のホスファゼニウム塩であり、該塩を活性水素化合物のアルカリ金属塩と、ホスフ

アゼニウムカチオンおよび無機アニオンの塩とを反応させて製造する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 化学式(1)



(式中、nは1～8の整数であってホスファゼニウムカチオンの数を表し、Zⁿ⁻は最大8個の活性水素原子を酸素原子または窒素原子上有する活性水素化合物からn個のプロトンが離脱して導かれる形のn値の活性水素化合物のアニオンである。a、b、cおよびdはそれぞれ3以下の正の整数または0であるが、全てが同時に0ではない。Rは同種または異種の、炭素数1～10個の炭化水素基であり、同一窒素原子上の2個のRが互いに結合して環構造を形成する場合もある。)で表される活性水素化合物のホスファゼニウム塩。

【請求項2】 活性水素化合物が、水、炭素数1～20個のアルコール類、炭素数2～20個の2～8個の水酸基を有する多価アルコール類、糖類またはその誘導体、2～8個の末端を有しその末端に1～8個の水酸基を有する分子量100～50,000のポリアルキレンオキシド類、炭素数2～20個の2～3個の一級もしくは二級アミノ基を有する多価アミン類、炭素数4～20個の

飽和環状二級アミン類および炭素数4～20個の2～3個の二級アミノ基を含む環状の多価アミン類よりなる群から選ばれる活性水素化合物である請求項1記載の塩。

【請求項3】 nが1～3の整数である請求項1または2に記載の塩。

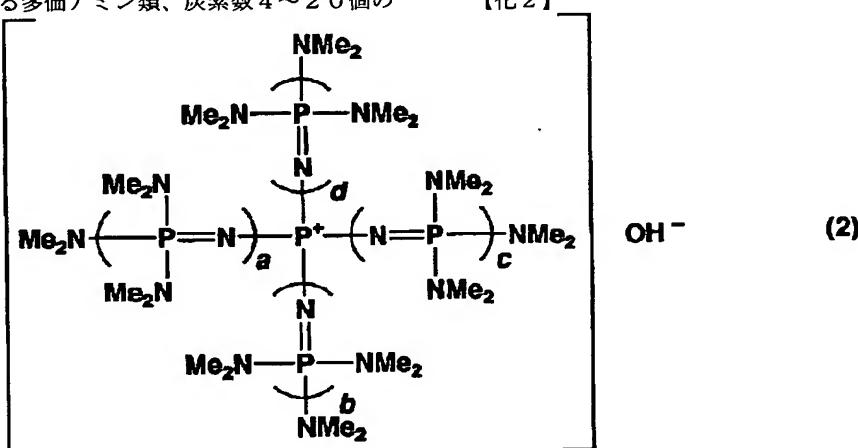
【請求項4】 a、b、cおよびdが、全て同時に0でなく、それぞれ2以下の正の整数または0である請求項1～3のいずれかに記載の塩。

【請求項5】 Rが同種または異種の、炭素数1～10個の脂肪族炭化水素基である請求項1～4のいずれかに記載の塩。

【請求項6】 同一窒素原子上の2個のRが互いに結合して環構造を形成する場合の該窒素原子に対する2価の置換基がテトラメチレンまたはペントメチレンである、請求項1～5のいずれかに記載の塩。

【請求項7】 化学式(2)

【化2】



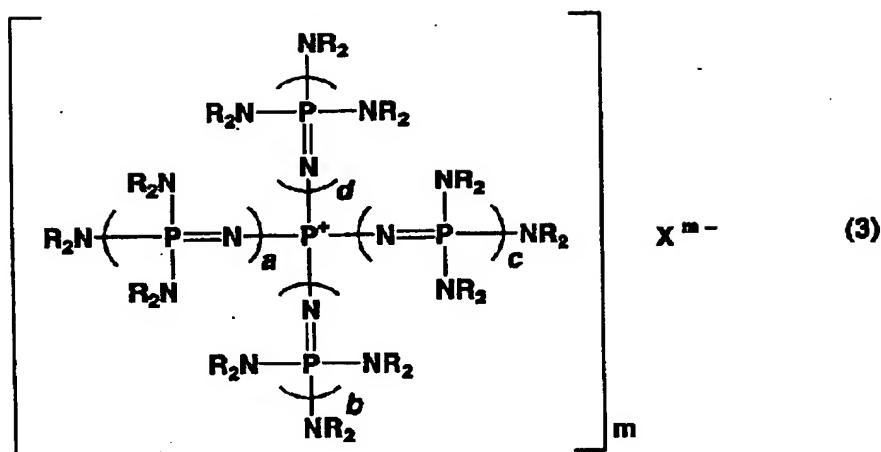
(式中、Meはメチル基を表す。a、b、cおよびdは0または1であり、全てが同時に0ではない。)で表される水酸化ホスファゼニウム。

【請求項8】 化学式(3)

【化3】

3

4



(式中、 m は1～3の整数であってホスファゼニウムカチオンの数を表し、 X^{m-} は m 価の無機アニオンである。
a、b、cおよびdはそれぞれ3以下の正の整数または0であるが、全てが同時に0ではない。Rは同種または異種の、炭素数1～10個の炭化水素基であり、同一窒素原子上の2個のRが互いに結合して環構造を形成する場合もある。)で表されるホスファゼニウムカチオンと無機アニオンとの塩および $M^{+n}Z^{-n}$ (M^{+n} はn個のアルカリ金属カチオンを表す。nは1～8の整数であり、 Z^{-n} は最大8個の活性水素原子を酸素原子または窒素原子上有する活性水素化合物からn個のプロトンが離脱して導かれる形のn価の活性水素化合物のアニオンであり、化学式(1)中の Z^{-n} と同一である。)で表される活性水素化合物のアルカリ金属塩を反応させることを特徴とする、化学式(1)(式中、nは1～8の整数であってホスファゼニウムカチオンの数を表し、 Z^{-n} は最大

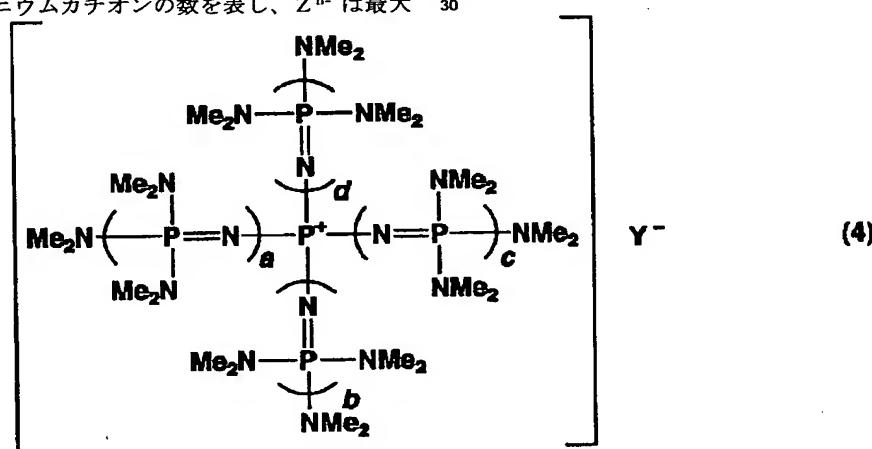
8個の活性水素原子を酸素原子または窒素原子上有する活性水素化合物からn個のプロトンが離脱して導かれる形のn価の活性水素化合物のアニオンである。a、b、cおよびdはそれぞれ3以下の正の整数または0であるが、全てが同時に0ではない。Rは同種または異種の、炭素数1～10個の炭化水素基であり、同一窒素原子上の2個のRが互いに結合して環構造を形成する場合もある。)で表される活性水素化合物のホスファゼニウム塩の製造方法。

【請求項9】 無機アニオンがほう酸、テトラフルオロほう酸、ハログン化水素酸、りん酸、ヘキサフルオロりん酸および過塩素酸よりなる群から選ばれる酸のアニオンである請求項8記載の方法。

【請求項10】 化学式(4)

【化4】

30



(式中、Meはメチル基を表す。a、b、cおよびdは0または1であり、全てが同時に0ではない。 Y^- は一価の無機アニオンを表す。)で表されるホスファゼニウムカチオンと一価の無機アニオンの塩を、水と水に相溶性の有機溶媒との混合溶媒に溶解させた溶液を、水酸基型アニオン交換樹脂と接触させることを特徴する、化学

式(2) (式中、Meはメチル基を表す。a、b、cおよびdは0または1であり、全てが同時に0ではない。)で表される水酸化ホスファゼニウムの製造方法。

【請求項11】 化学式(4)中の一価の無機アニオン Y^- が、塩化水素酸、テトラフルオロほう酸、ヘキサフルオロりん酸および過塩素酸よりなる群から選ばれる一

50

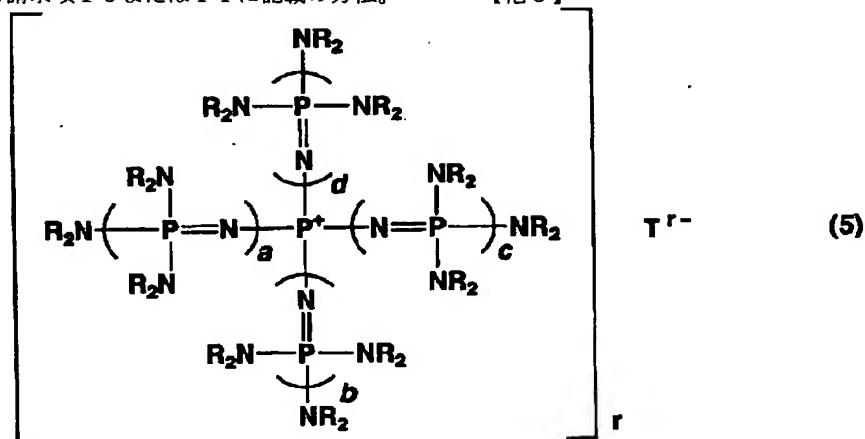
価の無機酸のアニオンである請求項10記載の方法。

【請求項12】 水に相溶性の有機溶媒が、アルコール類、エーテル類およびニトリル類よりなる群から選ばれる有機溶媒である請求項10または11に記載の方法。

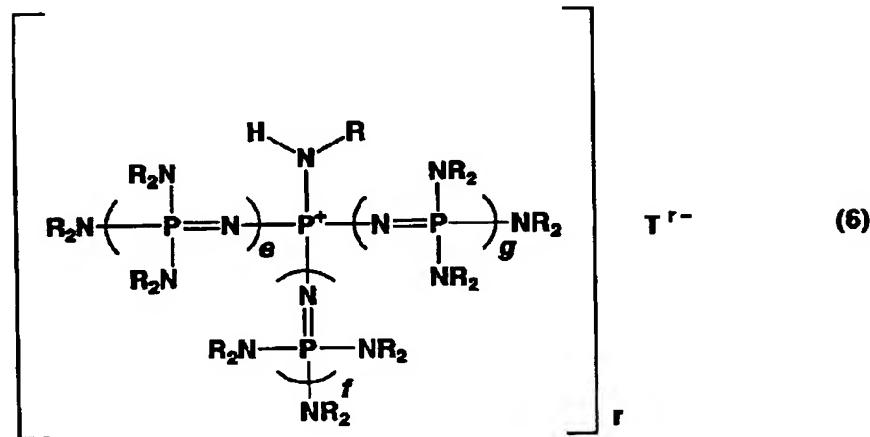
【請求項13】 アルキレンオキシド化合物を重合させてポリアルキレンオキシドを製造するに際し、

① 化学式(5)または化学式(6)

【化5】



【化6】

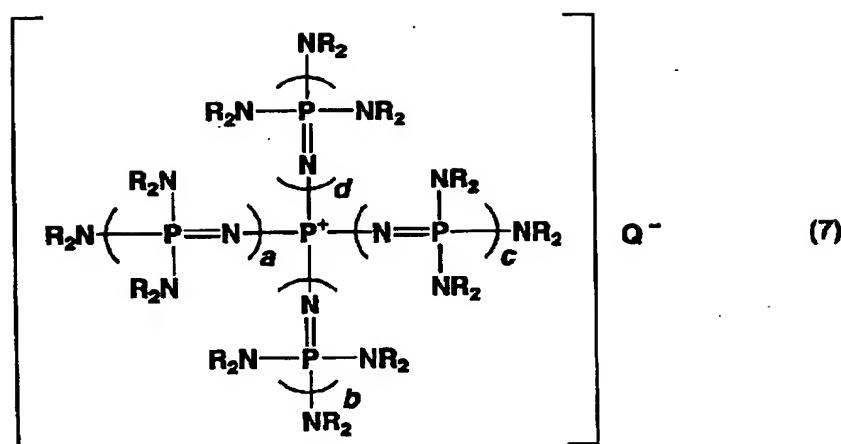


(化学式(5)中のa、b、cおよびdまたは化学式(6)中のe、fおよびgは、それぞれ3以下の正の整数または0であるが、a、b、cおよびdまたはe、fおよびgの全てが同時に0ではない。Rは同種または異種の、炭素数1～10個の炭化水素基であり、同一窒素原子上の2個のRが互いに結合して環構造を形成する場合もある。rは1～3の整数であってホスファゼニウムカチオンの数を表し、T^{r-}は価数rの無機アニオンを表す。)で表されるホスファゼニウムカチオンと無機アニ

オンとの塩および活性水素化合物のアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属の塩の存在下、または化学式(5)で表されるホスファゼニウムカチオンと無機アニオンとの塩および活性水素化合物のアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属の塩から導かれる活性水素化合物のホスファゼニウム塩の存在下に、または

② 化学式(7)

【化7】



(化学式(7)中、a、b、cおよびdはそれぞれ3以下の正の整数または0であるが、全てが同時に0ではない。Rは同種または異種の、炭素数1~10個の炭化水素基であり、同一窒素原子上の2個のRが互いに結合して環構造を形成する場合もある。Q⁻はヒドロキシアニオン、アルコキシアニオン、アリールオキシアニオンまたはカルボキシアニオンを表す。)で表されるホスファゼニウム化合物と活性水素化合物の存在下、または化学式(7)で表されるホスファゼニウム化合物と活性水素化合物から導かれる活性水素化合物のホスファゼニウム塩の存在下に、アルキレンオキシド化合物を重合させることを特徴とするポリアルキレンオキシドの製造方法。

【請求項14】 アルキレンオキシド化合物が、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、1,2-ブチレンオキシドおよびスチレンオキシドよりなる群から選ばれる化合物である請求項13記載の方法。

【請求項15】 化学式(5)または化学式(7)で表されるホスファゼニウムカチオン中のa、b、cおよびdが、全て同時には0でなく、それぞれ2以下の正の整数または0である請求項13または14に記載の方法。

【請求項16】 化学式(6)で表されるホスファゼニウムカチオン中のe、fおよびgが、全て同時には0でなく、それ2以下の正の整数または0である請求項13または14に記載の方法。

【請求項17】 化学式(5)、化学式(6)または化学式(7)で表されるホスファゼニウムカチオン中のRが同種または異種の、炭素数1~10個の脂肪族炭化水素基である請求項13~16のいずれかに記載の方法。

【請求項18】 化学式(5)、化学式(6)または化学式(7)で表されるホスファゼニウムカチオン中の同一窒素原子上の2個のRが互いに結合して環構造を形成する場合の該窒素原子に対する2価の置換基がテトラメチレンまたはペントメチレンである、請求項13~17のいずれかに記載の方法。

【請求項19】 化学式(5)または化学式(6)中の無機アニオンが、ほう酸、テトラフルオロほう酸、ハロ

ゲン化水素酸、りん酸、ヘキサフルオロりん酸および過塩素酸よりなる群から選ばれる無機酸のアニオンである請求項13~18のいずれかに記載の方法。

【請求項20】 化学式(7)で表されるホスファゼニウム化合物中のQ⁻が、ヒドロキシアニオン、炭素数1~8個のアルコールから導かれるアルコキシアニオン、炭素数6~18の芳香族ヒドロキシ化合物から導かれるアリールオキシアニオンおよび炭素数1~6のカルボン酸から導かれるカルボキシアニオンよりなる群から選ばれるアニオンである請求項13~15のいずれか、または17もしくは18に記載の方法。

【請求項21】 活性水素化合物が、炭素数1~20個のアルコール類、炭素数2~20個の2~8個の水酸基を有する多価アルコール類、糖類またはその誘導体、2~8個の末端を有しその末端に1~8個の水酸基を有する分子量100~50,000のポリアルキレンオキシド類、炭素数2~20個の2~3個の一級もしくは二級アミノ基を有する多価アミン類、炭素数4~10個の飽和環状二級アミン類および炭素数4~10個の2~3個の二級アミノ基を含む環状の多価アミン類よりなる群から選ばれる活性水素化合物である請求項13~20のいずれかに記載の方法。

【請求項22】 活性水素化合物のアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属の塩が、活性水素化合物のアルカリ金属塩である請求項13~19のいずれか、または請求項21に記載の方法。

【請求項23】 化学式(5)もしくは化学式(6)で表されるホスファゼニウムカチオンと無機アニオンとの塩および活性水素化合物のアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属の塩の存在下、または化学式(5)で表されるホスファゼニウムカチオンと無機アニオンとの塩および活性水素化合物のアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属の塩から導かれる活性水素化合物のホスファゼニウム塩の存在下に、アルキレンオキシド化合物を重合させる場合に、活性水素化合物のアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属の塩または導かれる活性水素化合物のホス

ファゼニウム塩と同種または異種の活性水素化合物をさらに存在させて重合させる請求項13～19のいずれか、または請求項21もしくは22に記載の方法。

【請求項24】 アルキレンオキシド化合物の重合反応に供する、ホスファゼニウムカチオンの使用量が、アルキレンオキシド化合物1モルに対して、 $1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-2}$ モルの範囲である請求項13～23のいずれかに記載の方法。

【請求項25】 アルキレンオキシド化合物の2種以上を順次に重合させて、2種以上のポリアルキレンオキシドのブロックを含むブロック共重合体を製造する請求項13～24のいずれかに記載の方法。

【請求項26】 請求項13～25のいずれかに記載の方法により得られるポリアルキレンオキシド。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、新規にして有機反応において極めて重要な、活性水素化合物からプロトンが離れて導かれる形の活性水素化合物のアニオンの塩に関する。より詳しくは、ホスファゼニウムカチオンと活性水素化合物のアニオンとの新規な塩またはその一つの形である新規な水酸化ホスファゼニウムおよびそれらの製造法に関するものであり、さらにそれらがアルキレンオキシド化合物の重合に効果的な触媒となることに関する。

【0002】 ポリアルキレンオキシドは有機ポリイソシアネート化合物と反応させて得られるポリウレタンフォームやエラストマー等の原料または界面活性剤などとして用いられる重要な重合体である。

【0003】

【従来の技術】 活性水素化合物からプロトンを引抜いてアニオンにして、対カチオンとの塩を得る方法は古くからよく知られており、活性水素化合物の酸性の強さに応じて様々な方法が用いられている。例えば、カルボン酸類、ニトロアルカン類、アルコール類またはフェノール類などはアルカリ金属水酸化物や、場合によってはアルカリ金属炭酸塩などとの反応で比較的容易に塩を作ることができるとし、ケトン類、アルキルニトリル類、シクロペンタジエン類、アミン類、アミド類またはイミド類などは、アルカリ金属、アルカリ金属ヒドリド、アルカリ金属アミドまたはアルカリ金属アルキルなどのアルカリ金属またはその化合物を用いて、塩にするのが一般的である。しかしながらこれらの方法で得られる塩は、活性水素化合物から導かれるアニオンとアルカリ金属カチオンとの塩である。活性水素化合物のアニオンの反応性を効果的にするために、溶媒に溶解させる必要があるが、このようなアルカリ金属カチオンを有する塩を充分に溶解できる溶媒は極めて限られている。さらにはアニオンの反応性はその対であるカチオンの大きさによって大きく影響される場合があるが、このカチオンがアルカ

リ金属カチオンに限られるとその大きさも限られてしまう。

【0004】 またアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属の水酸化物はその塩基性の故に、有機反応の分野でも極めて重要な化合物である。これらの水酸化物を有機反応に用いる際に、その効果をより有効にするためには溶媒に溶解させることが重要である。しかしながらこれらの水酸化物は水溶性ではあるが、一般的な有機溶媒には難溶であり、水を嫌う有機反応には不向きな一面を持っている。活性水素化合物から導かれるアニオンとアルカリ金属カチオンとの塩やアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属の水酸化物を用いて有機反応を工業的に行うには、以上のような問題点があった。

【0005】 またアルキレンオキシド化合物の重合でポリアルキレンオキシドを製造する際には、開始剤系として、例えば多価アルコール等の活性水素化合物と例えば水酸化カリウム等の塩基性アルカリ金属化合物との組み合わせを用いるのが最も一般的であり、工業的にも実用化されてはいる。しかしながら、重合活性や生成ポリマーの物性等の面からより効率的な開始剤系が望まれている。開始剤系のこれ以外の組み合わせについては、USP3, 829, 505では、活性水素化合物と例えば、Zn₃[Fe(CN)₆]₂・H₂O・ジオキサンで表される化合物を用いて、プロピレンオキシドからその重合体を得ることを示しており、特開平2-276821では、亜鉛ヘキサシアノコバルテート錯体で製造したポリオールにナトリウムメチラートを反応させた後、エチレンオキシドを重合させて重合体を得ることを示しており、また特開昭62-232433では、ヒュームドシリカのヘキサンスラリーに1, 4-ブタンジオールと非イオン系界面活性剤を加えた分散物にジエチル亜鉛のヘキサン溶液を添加して得られた生成物を用いてエチレンオキシドを重合して重合体を得ることを示している。これらは何れも特別な金属成分を含有しており、生成したポリアルキレンオキシド中にこれらの金属成分が残存するとポリウレタン製造の際の反応またはポリウレタンの物性に悪影響を与える場合があるため、ポリアルキレンオキシドの製造にあたってはこれらの金属成分を充分に除去する特別の方法や煩雑な工程が必要となっている。

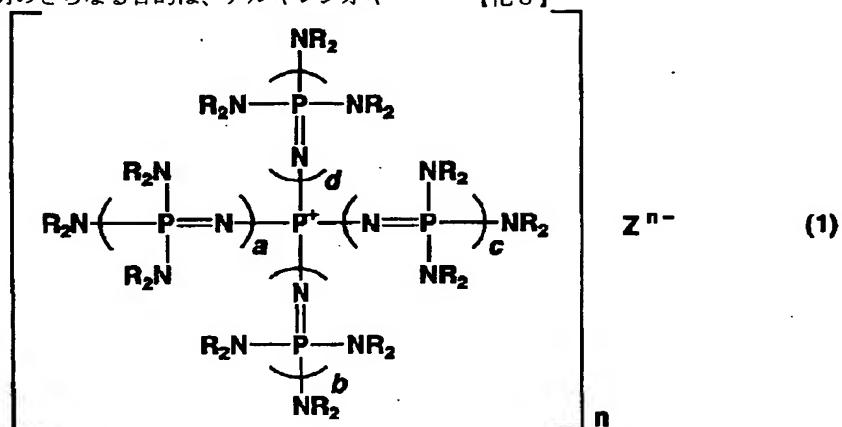
【0006】 一方金属を含まない開始剤系としては、特開昭50-159595では活性水素化合物であるアルカンポリオールと三ふつ化ほう素のエーテル付加物との組み合わせでエチレンオキシドからその重合体を得ている。しかしこの開始剤系についても重合体中の特異な不純物がポリウレタンの物性に悪影響を及ぼすことが知られており、充分に除去するには煩雑な工程が必要となっている。また特開昭57-12026ではアルコール類とアミノフェノールを用いて、アルキレンオキシドの重合体を得ており、特開昭56-38323ではソルビトールとテトラメチルアンモニウムヒドロオキシドを用い

てプロピレンオキシドを重合させている。しかしながら何れも重合活性が充分でないうえ、アミン系の臭気が残留するなどの問題を抱えている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、活性水素化合物から導かれるアニオニンと対カチオンからなる塩であって、そのカチオンはアルカリ金属カチオンではなく、必要に応じて大きさを変え得るものであり、塩は比較的溶解し易いという性質の塩を提供することにあり、また金属成分を持たずアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属の水酸化物と同様の塩基性を有し、かつ有機溶媒にも溶解し易いという性質を持つ化合物を提供することにある。またそのような塩の効果的な製造法を提供することにある。

【0008】本発明のさらなる目的は、アルキレンオキ



(式中、nは1～8の整数であってホスファゼニウムカチオンの数を表し、Zⁿ⁺は最大8個の活性水素原子を酸素原子または窒素原子上有する活性水素化合物からn個のプロトンが離脱して導かれる形のn価の活性水素化合物のアニオンである。a、b、cおよびdはそれぞれ3以下の正の整数または0であるが、全てが同時に0ではない。Rは同種または異種の、炭素数1～10個の炭

シド化合物を重合させてポリアルキレンオキシドを製造する際に、特別な金属成分は含まないまたはいかなる金属成分も全く含まない、その上臭気を残留させない開始剤系を用いてポリアルキレンオキシドを簡便かつ効率的に製造する方法を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記目的を達成するために鋭意検討を続けてきた結果、新規な活性水素化合物のホスファゼニウム塩および新規な水酸化ホスファゼニウムが極めて有効であることを見出し、さらにそれらがアルキレンオキシド化合物の重合に極めて効果的であることを見出し、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、化学式(1)

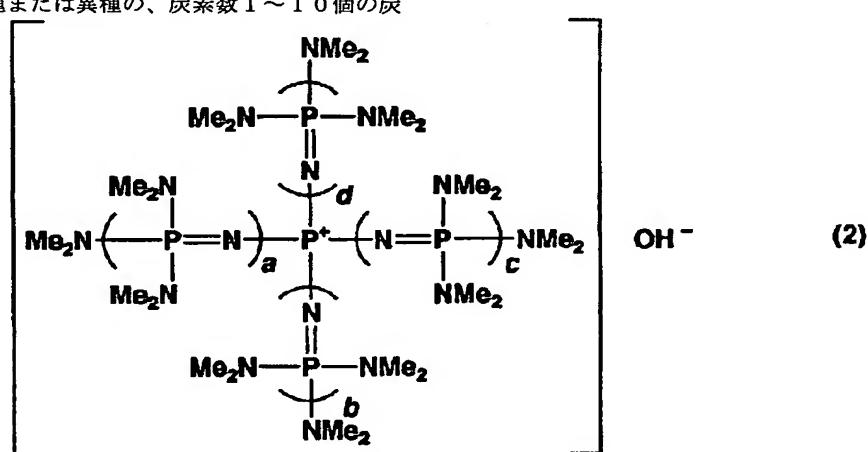
【0010】

【化8】

化水素基であり、同一窒素原子上の2個のRが互いに結合して環構造を形成する場合もある。)で表される活性水素化合物のホスファゼニウム塩であり、また化学式(2)

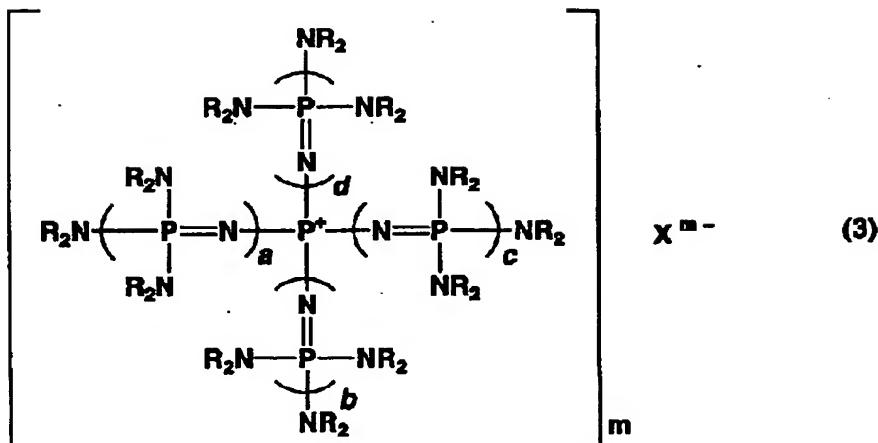
【0011】

【化9】



(式中、Meはメチル基を表す。a、b、cおよびdは0または1であり、全てが同時に0ではない。)で表さ

れる水酸化ホスファゼニウムであり、また化学式(3)
【0012】

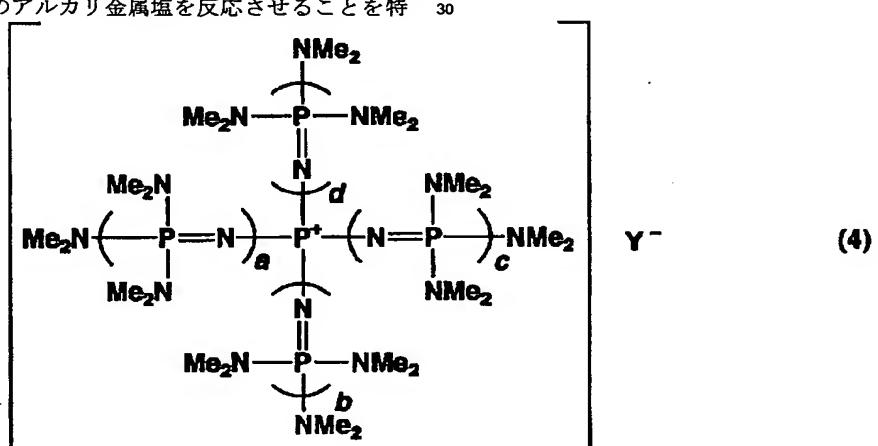


(式中、mは1～3の整数であってホスファゼニウムカチオンの数を表し、 X^{m-} はm価の無機アニオンである。
a、b、cおよびdはそれぞれ3以下の正の整数または0であるが、全てが同時に0ではない。Rは同種または異種の、炭素数1～10個の炭化水素基であり、同一窒素原子上の2個のRが互いに結合して環構造を形成する場合もある。)で表されるホスファゼニウムカチオンと無機アニオンとの塩および $M^{+n}Z^{m-}$ (M^{+n} はn個のアルカリ金属カチオンを表す。nは1～8の整数であり、 Z^{m-} は最大8個の活性水素原子を酸素原子または窒素原子上有する活性水素化合物からn個のプロトンが離脱して導かれる形のn価の活性水素化合物のアニオンであり、化学式(1)中の Z^{m-} と同一である。)で表される活性水素化合物のアルカリ金属塩を反応させることを特

徴とする、化学式(1)(式中、nは1～8の整数であってホスファゼニウムカチオンの数を表し、 Z^{m-} は最大8個の活性水素原子を酸素原子または窒素原子上有する活性水素化合物からn個のプロトンが離脱して導かれる形のn価の活性水素化合物のアニオンである。a、b、cおよびdはそれぞれ3以下の正の整数または0であるが、全てが同時に0ではない。Rは同種または異種の、炭素数1～10個の炭化水素基であり、同一窒素原子上の2個のRが互いに結合して環構造を形成する場合もある。)で表される活性水素化合物のホスファゼニウム塩の製造方法であり、また化学式(4)

【0013】

【化11】

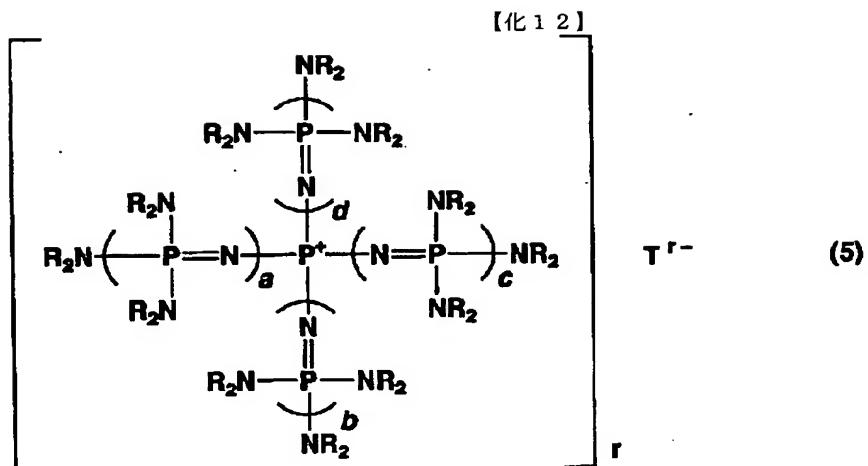


(式中、Meはメチル基を表す。a、b、cおよびdは0または1であり、全てが同時に0ではない。 Y^{-} は一価の無機アニオンを表す。)で表されるホスファゼニウムカチオンと一価の無機アニオンの塩を、水と水に相溶性の有機溶媒との混合溶媒に溶解させた溶液を、水酸基型アニオン交換樹脂と接触させることを特徴する、化学

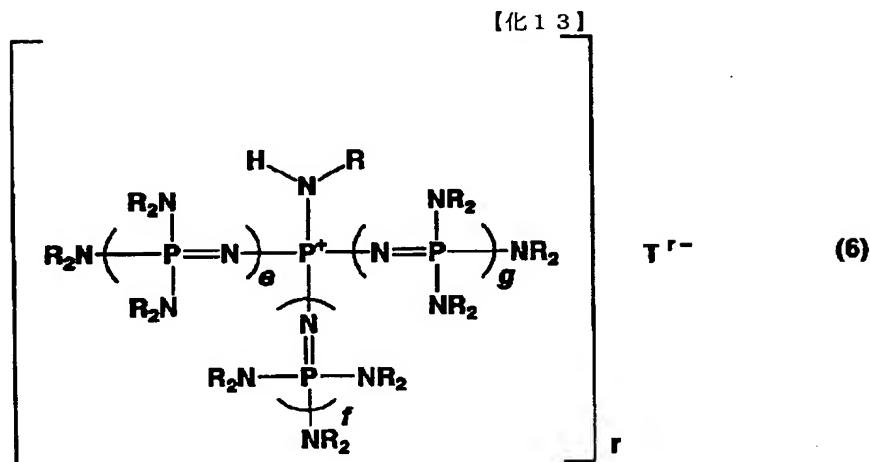
式(2)(式中、Meはメチル基を表す。a、b、cおよびdは0または1であり、全てが同時に0ではない。)で表される水酸化ホスファゼニウムの製造方法である。さらには、アルキレンオキシド化合物を重合させてポリアルキレンオキシドを製造するに際し、

① 化学式(5)または化学式(6)

【0014】



【0015】



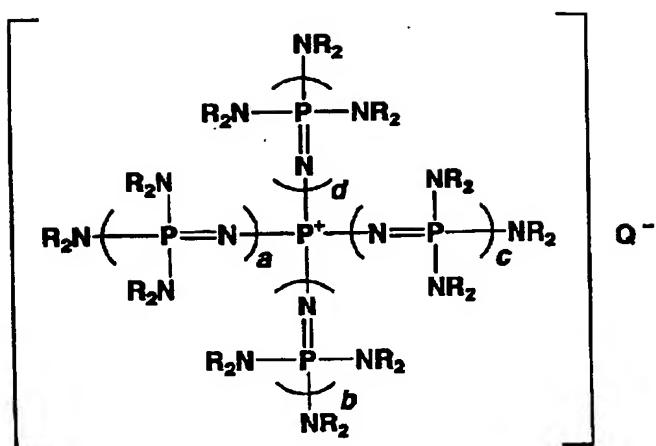
(化学式(5)中のa、b、cおよびdまたは化学式(6)中のe、fおよびgは、それぞれ3以下の正の整数または0であるが、a、b、cおよびdまたはe、fおよびgの全てが同時に0ではない。Rは同種または異種の、炭素数1～10個の炭化水素基であり、同一窒素原子上の2個のRが互いに結合して環構造を形成する場合もある。rは1～3の整数であってホスファゼニウムカチオンの数を表し、Tr-は価数rの無機アニオンを表す。)で表されるホスファゼニウムカチオンと無機アニ

オンとの塩および活性水素化合物のアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属の塩の存在下、または化学式(5)で表されるホスファゼニウムカチオンと無機アニオンとの塩および活性水素化合物のアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属の塩から導かれる活性水素化合物のホスファゼニウム塩の存在下に、または、

② 化学式(7)

【0016】

【化14】



(化学式(7)中、a、b、cおよびdはそれぞれ3以下の正の整数または0であるが、全てが同時に0ではない。Rは同種または異種の、炭素数1~10個の炭化水素基であり、同一窒素原子上の2個のRが互いに結合して環構造を形成する場合もある。Q⁻はヒドロキシアニオン、アルコキシアニオン、アリールオキシアニオンまたはカルボキシアニオンを表す。)で表されるホスファゼニウム化合物と活性水素化合物の存在下、または化学式(7)で表されるホスファゼニウム化合物と活性水素化合物から導かれる活性水素化合物のホスファゼニウム塩の存在下に、アルキレンオキシド化合物を重合させることを特徴とするポリアルキレンオキシドの製造方法である。

【0017】そしてさらには、

① 化学式(5)または化学式(6)（化学式(5)中のa、b、cおよびdまたは化学式(6)中のe、fおよびgは、それぞれ3以下の正の整数または0であるが、a、b、cおよびdまたはe、fおよびgの全てが同時に0ではない。Rは同種または異種の、炭素数1~10個の炭化水素基であり、同一窒素原子上の2個のRが互いに結合して環構造を形成する場合もある。rは1~3の整数であってホスファゼニウムカチオンの数を表し、Tr⁻は価数rの無機アニオンを表す。）で表されるホスファゼニウムカチオンと無機アニオンとの塩および活性水素化合物のアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属の塩の存在下、または化学式(5)で表されるホスファゼニウムカチオンと無機アニオンとの塩および活性水素化合物のアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属の塩から導かれる活性水素化合物のホスファゼニウム塩の存在下に、または

② 化学式(7)（化学式(7)中、a、b、cおよびdはそれぞれ3以下の正の整数または0であるが、全てが同時に0ではない。Rは同種または異種の、炭素数1~10個の炭化水素基であり、同一窒素原子上の2個のRが互いに結合して環構造を形成する場合もある。Q⁻はヒドロキシアニオン、アルコキシアニオン、アリールオ

キシアニオンまたはカルボキシアニオンを表す。）で表されるホスファゼニウム化合物と活性水素化合物の存在下、または化学式(7)で表されるホスファゼニウム化合物と活性水素化合物から導かれる活性水素化合物のホスファゼニウム塩の存在下に、アルキレンオキシド化合物を重合させることにより得られるポリアルキレンオキシドである。

【0018】本発明における化学式(1)、化学式(2)、化学式(3)、化学式(4)、化学式(5)、化学式(6)または化学式(7)で表されるホスファゼニウム化合物中のホスファゼニウムカチオンはその正電荷が中心のりん原子上に局在する極限構造式で代表しているが、これ以外に無数の極限構造式が描かれ実際にはその正電荷は全体に非局在化している。

【0019】

【発明の実施の形態】本願の発明の一部は化学式(1)で表される活性水素化合物のホスファゼニウム塩であり、その製造法である。化学式(1)中のアニオンZⁿ⁻を導く活性水素化合物のうち、酸素原子上に活性水素原子を有する活性化合物とは、水であり、例えば蟻酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、イソ酪酸、ラウリン酸、ステアリン酸、オレイン酸、フェニル酢酸、ジヒドロ桂皮酸またはシクロヘキサンカルボン酸、安息香酸、パラメチル安息香酸または2-カルボキシナフタレン等の炭素数1~20個のカルボン酸であり、例えば蔥酸、マロン酸、こはく酸、マレイン酸、フマル酸、アジピン酸、イタコン酸、ブタンテトラカルボン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸またはピロメリット酸等の炭素数2~20個の2~6個のカルボキシル基を有する多価カルボン酸類であり、例えばN,N-ジエチルカルバミン酸、N-カルボキシピロリドン、N-カルボキシアニリンまたはN,N'-ジカルボキシ-2,4-トルエンジアミン等のカルバミン酸類であり、例えばメタノール、エタノール、ノルマルーブロパノール、イソプロパノール、ノルマルーブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコ

ル、イソペンチルアルコール、tert-ペンチルアルコール、ノルマルーオクチルアルコール、ラウリルアルコール、セチルアルコール、シクロペニタノール、シクロヘキサノール、アリルアルコール、クロチルアルコール、メチルビニルカルビノール、ベンジルアルコール、1-フェニルエチルアルコール、トリフェニルカルビノールまたはシンナミルアルコール等の炭素数1～20個のアルコール類であり、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジブロピレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 4-シクロヘキサンジオール、トリメチロールプロパン、グリセリン、ジグリセリン、ベンタエリスリトールまたはジペンタエリスリトール等の炭素数2～20個の2～8個の水酸基を有する多価アルコール類であり、例えばグルコース、ソルビトール、デキストロース、フラクトースまたはシュクロース等の糖類またはその誘導体であり、例えばフェノール、2-ナフトール、2, 6-ジヒドロキシナフタレンまたはビスフェノールA等の炭素数6～20個の1～3個の水酸基を有する芳香族化合物類であり、例えばポリエチレンオキシド、ポリブロピレンオキシドまたはそれらのコポリマー等であって2～8個の末端を有しその末端に1～8個の水酸基を有するポリアルキレンオキシド類である。

【0020】アニオンZ^ηを導く活性水素化合物のうち、窒素原子上に活性水素原子を有する活性水素化合物とは、例えばメチルアミン、エチルアミン、ノルマループロピルアミン、イソプロピルアミン、ノルマルーブチルアミン、イソブチルアミン、sec-ブチルアミン、tert-ブチルアミン、シクロヘキシルアミン、ベンジルアミン、β-フェニルエチルアミン、アニリン、o-トルイジン、m-トルイジンまたはp-トルイジン等の炭素数1～20個の脂肪族または芳香族一級アミン類であり、例えばジメチルアミン、メチルエチルアミン、ジエチルアミン、ジノルマループロピルアミン、エチルノルマループチルアミン、メチル-sec-ブチルアミン、ジベンチルアミン、ジシクロヘキシルアミン、N-メチルアニリンまたはジフェニルアミン等の炭素数2～20個の脂肪族または芳香族二級アミン類であり、例えばエチレンジアミン、ジ(2-アミノエチル)アミン、ヘキサメチレンジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、トリ(2-アミノエチル)アミン、N, N'-ジメチルエチレンジアミン、N, N'-ジエチルエチレンジアミンまたはジ(2-メチルアミノエチル)アミン等の炭素数2～20個の2～3個の一級もしくは二級アミノ基を有する多価アミン類であり、例えばピロリジン、ピペリジン、モルホリンまたは1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノリン等の炭素数4～20個の飽和環状二級アミン類であり、3-ピロリン、ピロール、インドール、カルバゾール、イミダゾール、ピラゾールまた

はプリン等の炭素数4～20個の不飽和環状二級アミン類であり、例えばピペラジン、ピラジンまたは1, 4, 7-トリアザシクロノナン等の炭素数4～20個の2～3個の二級アミノ基を含む環状の多価アミン類であり、例えばアセトアミド、プロピオニアミド、N-メチルプロピオニアミド、N-メチル安息香酸アミドまたはN-エチルステアリン酸アミド等の炭素数2～20個の無置換またはN-置換の酸アミド類であり、例えば2-ピロリドンまたはε-カプロラクタム等の5～7員環の環状アミド類であり、例えばこはく酸イミド、マレイン酸イミドまたはフタルイミド等の炭素数4～10個のジカルボン酸のイミド類である。上述の活性水素化合物には複数個の活性水素を有する物が含まれる。それら活性水素の全てが離脱してアニオンに導かれる場合もあるが、その一部だけが離脱してアニオンとなる場合もある。nは1～8である。好ましくは、1～3である。

【0021】これらの活性水素化合物のうち、好ましくは、水であり、例えばメタノール、エタノール、ノルマループロパンノール、イソプロパンノール、ノルマルーブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、イソペンチルアルコール、tert-ペンチルアルコール、ノルマルーオクチルアルコール、ラウリルアルコール、セチルアルコール、シクロペニタノール、シクロヘキサノール、アリルアルコール、クロチルアルコール、メチルビニルカルビノール、ベンジルアルコール、1-フェニルエチルアルコール、トリフェニルカルビノールまたはシンナミルアルコール等の炭素数1～20個のアルコール類であり、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジブロピレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 4-シクロヘキサンジオール、トリメチロールプロパン、グリセリン、ジグリセリン、ベンタエリスリトールまたはジペンタエリスリトール等の炭素数2～20個の2～8個の水酸基を有する多価アルコール類であり、例えばグルコース、ソルビトール、デキストロース、フラクトースまたはシュクロース等の糖類またはその誘導体であり、例えばポリエチレンオキシド、ポリブロピレンオキシドまたはそれらのコポリマー等であって2～8個の末端を有しその末端に1～8個の水酸基を有する分子量100～50, 000のポリアルキレンオキシド類であり、例えばエチレンジアミン、ジ(2-アミノエチル)アミン、ヘキサメチレンジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、トリ(2-アミノエチル)アミン、N, N'-ジメチルエチレンジアミン、N, N'-ジエチルエチレンジアミンまたはジ(2-メチルアミノエチル)アミン等の炭素数2～20個の2～3個の一級もしくは二級アミノ基を有する多価アミン類であり、例えばピロリジン、ピペリジン、モルホリンまたは1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノリン等の炭素数4～20個の飽和環状二級アミン類であり、3-ピロリン、ピロール、インドール、カルバゾール、イミダゾール、ピラゾールまた

ドロキノリン等の炭素数4～20個の飽和環状二級アミン類であり、例えばピペラジン、ピラジンまたは1, 4, 7-トリアザシクロノナン等の炭素数4～20個の2～3個の二級アミノ基を含む環状の多価アミン類である。

【0022】より好ましくは、水であり、例えばメタノール、エタノール、ノルマループロパノール、イソプロパノール、ノルマループチルアルコール、sec-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、イソペンチルアルコール、tert-ペンチルアルコールまたはノルマルーオクチルアルコールなどの炭素数1～10個のアルコール類であり、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、トリメチロールプロパン、グリセリンもしくはペンタエリスリトール等の炭素数2～10個の2～4個の水酸基を有する多価アルコール類であり、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシドもしくはそれらのコポリマー等であって2～6個の末端を有しその末端に2～6個の水酸基を有する分子量100～10, 000のポリアルキレンオキシド類であり、例えばN, N'-ジメチルエチレンジアミン、N, N'-ジエチルエチレンジアミンまたはジ(2-メチルアミノエチル)アミン等の炭素数2～10個の2～3個の二級アミノ基を有する多価アミン類であり、例えばピロリジン、ピペリジン、モルホリンまたは1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノリン等の炭素数4～10個の飽和環状二級アミン類であり、例えばピペラジン、ピラジンまたは1, 4, 7-トリアザシクロノナン等の炭素数4～10個の2～3個の二級アミノ基を含む環状の多価アミン類である。

【0023】本発明における化学式(1)や化学式(3)で表されるホスファゼニウムカチオン中のa、b、cおよびdは、それぞれ3以下の正の整数または0である。ただし全てが同時に0ではない。好ましくは2以下の正の整数または0である。より好ましくはa、b、cおよびdの順序に関わらず、(2, 1, 1, 1)、(1, 1, 1, 1)、(0, 1, 1, 1)、(0, 0, 1, 1)または(0, 0, 0, 1)の組み合せ中の数である。さらに好ましくは、(1, 1, 1, 1)、(0, 1, 1, 1)、(0, 0, 1, 1)または(0, 0, 0, 1)の組み合せ中の数である。

【0024】本発明における化学式(1)や化学式(3)で表される塩のホスファゼニウムカチオン中のRは同種または異種の、炭素数1～10個の炭化水素基であり、具体的には、このRは、例えばメチル、エチル、ノルマループロピル、イソプロピル、アリル、ノルマループチル、sec-ブチル、tert-ブチル、2-ブテンイル、1-ペンチル、2-ペンチル、3-ペンチル、2-メチル-1-ブチル、イソペンチル、tert-ペンチル、3-メチル-2-ブチル、ネオペンチル、ノルマルーケキシル、4-メチル-2-ペンチル、シクロベ

ンチル、シクロヘキシル、1-ヘプチル、3-ヘプチル、1-オクチル、2-オクチル、2-エチル-1-ヘキシル、1, 1-ジメチル-3, 3-ジメチルブチル(通称、tert-オクチル)、ノニル、デシル、フェニル、4-トルイル、ベンジル、1-フェニルエチルまたは2-フェニルエチル等の脂肪族または芳香族の炭化水素基から選ばれる。これらのうち、メチル、エチル、ノルマループロピル、イソプロピル、tert-ブチル、tert-ペンチルもしくは1, 1-ジメチル-3, 3-ジメチルブチル等の炭素数1～10個の脂肪族炭化水素基が好ましく、メチル基またはエチル基がより好ましい。

【0025】またホスファゼニウムカチオン中の同一窒素原子上の2個のRが互いに結合して環構造を形成する場合の該窒素原子に対する2価の置換基は、主鎖が炭素数4～6個の2価の炭化水素基であり(環は窒素原子を含んだ5～7員環となる)、好ましくは例えばテトラメチレン、ペンタメチレンまたはヘキサメチレン等であり、さらにはそれらの主鎖にメチルまたはエチル等のアルキル基が置換したものである。より好ましくは、テトラメチレンまたはペンタメチレンである。ホスファゼニウムカチオン中の、可能な全ての窒素原子についてこのような環構造をとっていても構わ～、一部であってもよい。

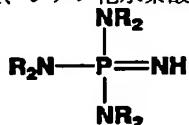
【0026】本発明における化学式(1)で表される活性水素化合物のホスファゼニウム塩は、化学式(3)で表されるホスファゼニウムカチオンと無機アニオンとの塩およびM⁺_nZⁿ⁻で表される活性水素化合物のアルカリ金属塩とを反応させることによって得られる。この場合、整数nの範囲および活性水素化合物のアニオンZⁿ⁻は化学式(1)のそれらと同一のものである。M⁺_nはn個のアルカリ金属カチオンを表している。

【0027】このM⁺_nZⁿ⁻で表される活性水素化合物のアルカリ金属塩は、上述の活性水素化合物とアルカリ金属類の金属または塩基性アルカリ金属化合物とを反応させる通常の方法が用いられる。アルカリ金属類の金属としては、金属リチウム、金属ナトリウム、金属カリウムまたは金属セシウム等が挙げられ、塩基性アルカリ金属化合物としては、ナトリウムアミドまたはカリウムアミド等のアルカリ金属のアミド類であり、ノルマループロピルリチウム、ノルマループチルリチウム、ビニルリチウム、シクロペンタジエニルリチウム、α-ナフチルリチウム、エチニルナトリウム、ノルマループチルナトリウム、フェニルリチウム、シクロペンタジエニルナトリウム、フルオレニルナトリウム、テトラフェニルエチレンジナトリウム、ナトリウムナフタレニド、エチルカリウム、シクロペンタジエニルカリウム、フェニルカリウムまたはベンジルカリウム等の有機アルカリ金属化合物であり、ナトリウムヒドリドまたはカリウムヒドリド等のアルカリ金属ヒドリド化合物であり、水酸化リチウ

ム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムまたは水酸化セシウム等のアルカリ金属の水酸化物であり、炭酸リチウム、炭酸ナトリウムおよび炭酸カリウム等のアルカリ金属の炭酸塩等である。これらのアルカリ金属類の金属または塩基性アルカリ金属化合物は、活性水素化合物の酸性の強さに応じて選ばれる。またこのようにして得られた活性水素化合物のアルカリ金属塩が塩基性アルカリ金属化合物として作用し他の活性水素化合物をそのアルカリ金属塩となし得る場合もある。

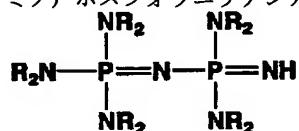
【0028】複数の活性水素を有する活性水素化合物においては、それらの活性水素の全てが離脱してアルカリ金属類の金属または塩基性アルカリ金属化合物によってアニオンに導かれる場合もあるが、その一部だけが離脱してアニオンとなる場合もある。このようにして得られる活性水素化合物のアルカリ金属塩 ($M^{+n} Z^{-m}$) のアルカリ金属カチオンは、リチウム、ナトリウムまたはカリウムのカチオンが好ましい。

【0029】本発明における化学式(3)中の X^{m-} は、価数 m の無機アニオンを表す。そして、価数 m は1~3である。そのような無機アニオンとしては、例えばほう酸、テトラフルオロほう酸、シアン化水素酸、チオシア



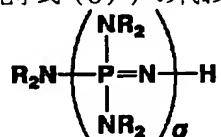
で表される2, 2, 2-トリス(二置換アミノ)-2λ⁵-ホスファゼンを合成する。

② このホスファゼン化合物(化学式(8))とビス(二置換アミノ)ホスフォロクロリデート($(\text{R}_2\text{N})_2\text{P}(\text{O})\text{C}_1$)を反応させて得られるビス(ジ二置換アミノ)トリス(ジ二置換アミノ)ホスフォラニリデンア



で表される2, 2, 4, 4, 4-ペンタキス(二置換アミノ)-2λ⁵, 4λ⁵-ホスファゼンを得る。

③ このホスファゼン化合物(化学式(9))を②で用いたホスファゼン化合物(化学式(8))の代わりに用



(式中、 q は0および1~3の整数を表す。 q が0の場合には二置換アミンであり、1の場合は化学式(8)の化合物、2の場合は化学式(9)の化合物そして3の場合は③で得られたオリゴホスファゼンを表す。)で表され

ン酸、フッ化水素酸、塩酸または臭化水素酸などのハログン化水素酸、硝酸、硫酸、りん酸、亜りん酸、ヘキサフルオりん酸、炭酸、ヘキサフルオロアンチモン酸、ヘキサフルオロタリウム酸および過塩素酸等の無機酸のアニオンが挙げられる。また、無機アニオンとして HSO_4^- , HCO_3^- もある。場合によっては、これらの無機アニオンはイオン交換反応により互いに交換することができる。これらの無機アニオンうち、ほう酸、テトラフルオロほう酸、ハロゲン化水素酸、りん酸、ヘキサフルオロりん酸および過塩素酸等のアニオンが好ましく、塩素アニオンがより好ましい。

【0030】本発明の化学式(3)で表されるホスファゼニウムカチオンと無機アニオンとの塩の合成法については、その一般的な例として次のような方法が挙げられる。

① 五塩化りんと3当量の二置換アミン(HNR_2)を反応させ、さらに1当量のアンモニアを反応させた後、これを塩基で処理して、化学式(8)

【0031】

【化15】

(8)

ミノホスフィンオキシドをオキシ塩化りんでクロル化し、次いでこれをアンモニアと反応させた後塩基で処理して、化学式(9)

【0032】

【化16】

(9)

い、②と同様の操作で反応させることにより、化学式(10)

【0033】

【化17】

(10)

る化合物のうちの q が3であるオリゴホスファゼンを得る。

④ 異なる q および/またはRの化学式(10)の化合物を順次に、または同一の q およびRの化学式(10)

の化合物を同時に、五塩化りんと4当量を反応させることにより、化学式(3)で $m=1$ 、 $X^{\bullet\bullet} = C_1^-$ である所望のホスファゼニウムカチオンと塩素アニオンとの塩が得られる。塩素アニオン以外の無機アニオンの塩を得たい場合には、通常の方法、例えば、アルカリ金属カチオンと所望の無機アニオンとの塩等で処理する方法やイオン交換樹脂を利用する方法等で、イオン交換することができる。このようにして化学式(3)で表される一般的なホスファゼニウムカチオンと無機アニオンとの塩が得られる。

【0034】このようにして得られた化学式(3)で表されるホスファゼニウムカチオンと無機アニオンとの塩および $M^{+n} Z^{\bullet\bullet}$ で表される活性水素化合物のアルカリ金属塩との2種の塩を反応させて、目的の化学式(1)で表される活性水素化合物のホスファゼニウム塩を製造する。その時、アルカリ金属カチオンと無機アニオンとの塩が副生する。この反応に際しては、原料である2種の塩の使用量比については目的の塩が生成する限り特に制限はなく、何れかの塩が過剰であっても特に問題はないが、通常、活性水素化合物アルカリ金属塩の使用量は、ホスファゼニウムカチオンと無機アニオンとの塩の1当量に対して、0.2~5当量であり、好ましくは0.5~3当量であり、より好ましくは0.7~1.5当量の範囲である。両者の接触を効果的にするために通常溶媒を用いる。それらの溶媒としては、反応を阻害しなければいかなる溶媒でも構わないが、例えば、水、メタノール、エタノールまたはプロパンノール等のアルコール類、アセトンまたはメチルエチルケトン等のケトン類、ノルマルーベンタン、ノルマルーヘキサン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエンまたはキシリレン等の脂肪族または芳香族の炭化水素類、ジクロロメタン、クロロホルム、プロモホルム、四塩化炭素、ジクロロエタン、クロロベンゼン、オルトジクロロベンゼン、フルオロベンゼンまたはベンゾトリフルオリド等のハロゲン化炭化水素類、酢酸エチル、プロピオン酸メチルまたは安息香酸メチル等のエステル類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、エチレングリコールジメチルエーテルまたはトリエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類、トリブチルアミン、N,N-ジメチルアミン、ピリジンまたはキノリン等の三級アミン類、ニトロメタンまたはニトロエタン等のニトロアルカン類、アセトニトリルまたはプロピオニトリル等のニトリル類、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、スルホラン、ヘキサメチルりん酸トリアミドまたは1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等の極性非プロトン溶媒類等が挙げられる。これらの溶媒は、反応に用いる原料の塩の化学的安定性に応じて選ばれる。溶媒は、単独でも2種以上を混合して用いてよい。原料の塩が溶解していることは好ましいが懸濁状態でも構わない。この反応の温度は用いる塩の種類、量及

び濃度等により一様ではないが、通常150°C以下であり、好ましくは-78~80°C、より好ましくは0~50°Cの範囲である。反応圧力は減圧、常圧および加圧の何れでも実施し得るが、好ましくは0.1~10Kg/cm²(絶対圧、以下同様)であり、より好ましくは1~3Kg/cm²の範囲である。反応時間は反応温度や反応系の状態などによって一様ではないが、通常、1分~24時間の範囲であり、好ましくは1分~10時間、より好ましくは5分~6時間である。

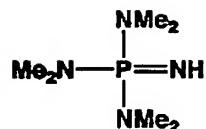
【0035】この反応の反応液から、目的の活性水素化合物のホスファゼニウム塩を分離するには、常套の手段を組み合わせた常用の方法が用いられる。目的の塩の種類、用いた2原料の塩の種類や過剰率、用いた溶媒の種類や量などにより、その方法は一様ではないが、通常、副生するアルカリ金属カチオンと無機アニオンとの塩は固体として析出しているので、そのままあるいは若干の濃縮をした後、濾過や遠心分離等の方法で固液分離してこれを除き、液を濃縮乾固して目的の塩を得ることができる。副生する塩が濃縮してもなお溶解している場合には、そのままあるいは濃縮後に貧溶媒を加え副生塩または目的の塩の何れかを析出させたり、また濃縮乾固後一方を抽出する等の方法で分離することができる。過剰に使用した方の原料の塩が目的の塩に多量混入している場合には、そのままあるいは再溶解後に適した他の溶媒で抽出しこれらを分離する事ができる。さらに、必要であれば再結晶またはカラムクロマトグラフィー等で精製することもできる。目的の塩、すなわち、化学式(1)で表される活性水素化合物のホスファゼニウム塩は、通常高粘度の液体または固体として得られる。このようにして得られた化学式(1)で表される活性水素化合物のホスファゼニウム塩は、活性水素化合物のアニオンの関与する有機合成反応の反応活性種として極めて有用である。

【0036】本願発明はさらに化学式(2)で表される水酸化ホスファゼニウムであり、その製造法である。化学式(2)または化学式(4)中の、a、b、cおよびdは、それぞれ0または1である。ただし全てが同時に0ではない。好ましくはa、b、cおよびdの順序に関わらず、(1,1,1,1)、(0,1,1,1)、(0,0,1,1)または(0,0,0,1)の組み合わせ中の数である。

【0037】本発明の化学式(2)で表される水酸化ホスファゼニウムは、その前駆体である化学式(4)で表されるホスファゼニウムカチオンと一価の無機アニオンの塩から、イオン交換樹脂を用いる方法で製造するが、その前駆体の合成法としては、一般的な例として次のような方法が挙げられる。

- ①. 五塩化りんと3当量のジメチルアミン(Me₂NH)を反応させ、さらに1当量のアンモニアを反応させた後、これを塩基で処理して、化学式(11)

【0038】



で表される2, 2, 2-トリス(ジメチルアミノ)-2- λ^5 -ホスファゼンを合成する。

②. 化学式(2)のa、b、cおよびdの数値に対応させた、ジメチルアミンと化学式(11)のホスファゼンとのモル比率で、先ず五塩化りんとジメチルアミンとを、次いで五塩化りんの残る部分に該ホスファゼンを反応させる。例えば、化学式(2)のa、b、cおよびdがその順序に関わらず(1, 1, 1, 1)の組み合わせである場合には、五塩化りんと4当量の化学式(11)のホスファゼンを反応させる。例えば同じく(0, 0, 1, 1)の場合には、先ず五塩化りんと2当量のジメチルアミンを、次いで化学式(11)のホスファゼンを2当量反応させ、両者合わせて4当量を反応させる。このようにして化学式(4)で Y^- が $\text{C}1^-$ である、ホスファゼニウムクロリドが得られる。

③. このホスファゼニウムクロリドの塩素アニオンをこれ以外の無機アニオン Y^- に置き換えるには、例えば、アルカリ金属カチオンと該無機アニオンとの塩で処理する等の通常の方法が用いられる。このようにして化学式(4)で表される一般的なホスファゼニウムカチオンと一価の無機アニオンの塩が得られる。

【0039】化学式(4)中の一価の無機アニオン Y^- としては、塩化水素酸、テトラフルオロほう酸、ヘキサフルオロりん酸および過塩素酸よりなる群から選ばれる一価の無機酸のアニオン等が挙げられる。化学式(4)で表されるホスファゼニウムカチオンと一価の無機アニオンの塩をイオン交換樹脂でイオン交換して化学式(2)で表される水酸化ホスファゼニウムに変換するが、その際ホスファゼニウムカチオンと一価の無機アニオンの塩は、水と水に相溶性の有機溶媒との混合溶媒に溶解させる。

【0040】水に相溶性の有機溶媒としては、好ましくは例えばメタノール、エタノール、プロパノールまたはブタノールなどのアルコール類であり、ジオキサン、テトラヒドロフラン、1, 2-ジエトキシメタン、1, 2-ジエトキシエタンまたはジエチレングリコールジメチルエーテルなどのエーテル類、アセトニトリルやプロピオニトリルなどのニトリル類などが挙げられる。この他、水酸化ホスファゼニウムへのイオン交換を阻害しない性質の水に相溶性の有機溶媒なら何れでも構わない。水と水に相溶性の有機溶媒との混合溶媒中の水に相溶性の有機溶媒の割合は、通常5~95重量%、好ましくは30~90重量%、より好ましくは50~85重量%の範囲である。

【化18】

(11)

【0041】化学式(4)で表されるホスファゼニウムカチオンと一価の無機アニオンの塩の混合溶媒中の濃度としては、通常0.01~5M(Mはmo1/lを表す。以下同様)、好ましくは0.05~1Mである。使用するイオン交換樹脂は水酸基型アニオン交換樹脂であり、通常交換基は3級アミン型または4級アンモニウム型のものである。該イオン交換樹脂は直接ホスファゼニウムカチオンと一価の無機アニオンの塩の溶液中で接触させてよいが、通常はカラムに充填して用いる。使用量は、その樹脂の持つ交換容量が交換しようとする一価の無機アニオンの通常1~100倍、好ましくは1.5~20倍の範囲である。

【0042】カラムに化学式(4)で表される塩の溶液を流通させる場合の流速は、通常、水酸基型アニオン交換樹脂1リットル当たり、0.02~200リットル/時であり、好ましくは0.1~100リットル/時である。イオン交換時の温度は、使用するイオン交換樹脂の種類によって異なるが、通常10~80°C、好ましくは、20~40°Cである。イオン交換樹脂を直接溶液中で接触させた場合には濾過等の分離操作後の溶液から、またカラムで用いた場合には流出液そのものから、溶媒を留去し、乾燥させることで目的の水酸化ホスファゼニウムが得られる。

【0043】このようにして得られた化学式(2)で表される水酸化ホスファゼニウムは、有機溶媒への溶解度が高く、また強い塩基性を有する。(例えば、テトラキス[トリス(ジメチルアミノ)ホスフォラニリデンアミノ]ホスフォニウムヒドロキシドすなわち化学式(2)で、a、b、cおよびdが順序に関わらず(1, 1, 1, 1)である化合物の0.1Mおよび0.01Mの水溶液は、それぞれpH値13.3および12.5を示し、また(ジメチルアミノ)トリス[トリス(ジメチルアミノ)ホスフォラニリデンアミノ]ホスフォニウムヒドロキシドすなわち化学式(2)で、a、b、cおよびdが順序に関わらず(0, 1, 1, 1)である化合物の0.1Mおよび0.01Mの水溶液は、それぞれpH値13.5および12.6を示す)。このため、極めて効果的に種々の活性水素化合物からプロトンを脱離させて活性水素化合物のアニオンを発生させ、その求核性を著しく高めるなど、有機合成反応における塩基として極めて有用である。

【0044】さらに本願発明は、

① 化学式(5)もしくは化学式(6)で表されるホスファゼニウムカチオンと無機アニオンとの塩および活性

水素化合物のアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属の塩の存在下、または化学式(5)で表されるホスファゼニウムカチオンと無機アニオンとの塩および活性水素化合物のアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属の塩から導かれる活性水素化合物のホスファゼニウム塩の存在下に、または

② 化学式(7)で表されるホスファゼニウム化合物と活性水素化合物の存在下、または化学式(7)で表されるホスファゼニウム化合物と活性水素化合物から導かれる活性水素化合物のホスファゼニウム塩の存在下に、アルキレンオキシド化合物を重合させてポリアルキレンオキシドを製造する方法である。

【0045】本発明の方法におけるアルキレンオキシド化合物としては、例えばエチレンオキシド、プロピレンオキシド、1, 2-ブチレンオキシド、2, 3-ブチレンオキシド、スチレンオキシド、シクロヘキセンオキシド、エピクロロヒドリン、エピプロモヒドリン、メチルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテルまたはフェニルグリシジルエーテル等のエポキシ化合物である。これらは2種以上を併用してもよい。併用する場合には、複数のアルキレンオキシド化合物を同時に併用する方法、順次に併用する方法または順次を繰り返して行なう方法などをとり得る。これらのアルキレンオキシド化合物のうち、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、1, 2-ブチレンオキシドまたはスチレンオキシドが好ましく、エチレンオキシドおよびプロピレンオキシドがより好ましい。

【0046】本発明の方法の、化学式(5)または化学式(7)で表されるホスファゼニウムカチオン中のa、b、cおよびdは、それぞれ3以下の正の整数または0であるが、全てが同時に0ではない。好ましくは2以下の正の整数または0である。より好ましくはa、b、cおよびdの順序に関わらず、(2, 1, 1, 1)、(1, 1, 1, 1)、(0, 1, 1, 1)、(0, 0, 1, 1)または(0, 0, 0, 1)の組み合わせ中の数である。さらに好ましくは、(1, 1, 1, 1)、(0, 1, 1, 1)または(0, 0, 1, 1)の組み合わせ中の数である。

【0047】また化学式(6)で表されるホスファゼニウムカチオン中のe、fおよびgは、それぞれ3以下の正の整数または0であるが、全てが同時に0ではない。好ましくは2以下の正の整数または0である。より好ましくはe、fおよびgの順序に関わらず、(2, 1, 1)、(1, 1, 1)、(0, 1, 1)または(0, 0, 1)の組み合わせ中の数である。

【0048】化学式(5)、化学式(6)または化学式(7)で表されるホスファゼニウムカチオン中のRは同種または異種の、1~10個の炭素原子からなる炭化水素基であり、具体的には、このRは、例えばメチル、エチル、ノルマループロピル、イソプロピル、アリル、ノ

ルマループチル、sec-ブチル、tert-ブチル、2-ブテニル、1-ペンチル、2-ペンチル、3-ペンチル、2-メチル-1-ブチル、イソペンチル、tert-ペニル、3-メチル-2-ブチル、ネオペンチル、ノルマルーケキシル、4-メチル-2-ペンチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、1-ヘプチル、3-ヘプチル、1-オクチル、2-オクチル、2-エチル-1-ヘキシル、1, 1-ジメチル-3, 3-ジメチルブチル(通称、tert-オクチル)、ノニル、デシル、フェニル、4-トルイル、ベンジル、1-フェニルエチルまたは2-フェニルエチル等の脂肪族または芳香族の炭化水素基から選ばれる。これらのうち、メチル、エチル、ノルマループロピル、イソプロピル、tert-ブチル、tert-ペニル、1-オクチルまたは1, 1-ジメチル-3, 3-ジメチルブチル等の炭素数1~10個の脂肪族炭化水素基が好ましい。

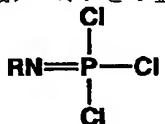
【0049】またホスファゼニウムカチオン中の同一窒素原子上の2個のRが互いに結合して環構造を形成する場合の該窒素原子上の2価の炭化水素基は、4~6個の炭素原子からなる主鎖を有する2価の炭化水素基であり(環は窒素原子を含んだ5~7員環となる)、好ましくは例えばテトラメチレン、ペントメチレンまたはヘキサメチレン等であり、また、それらの主鎖にメチルまたはエチル等のアルキル基が置換したものである。より好ましくは、テトラメチレンまたはペントメチレンである。ホスファゼニウムカチオン中の、可能な全ての窒素原子についてこのような環構造をとっても構わ~、一部であってもよい。

【0050】本願発明のポリアルキレンオキシドの製造方法の一つの場合、すなわち、化学式(5)もしくは化学式(6)で表されるホスファゼニウムカチオンと無機アニオンとの塩および活性水素化合物のアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属の塩の存在下、または化学式(5)で表されるホスファゼニウムカチオンと無機アニオンとの塩および活性水素化合物のアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属の塩から導かれる活性水素化合物のホスファゼニウム塩の存在下に、アルキレンオキシド化合物を重合させてポリアルキレンオキシドを製造する場合について述べる。

【0051】化学式(5)または化学式(6)中のTr-は価数rの無機アニオンを表す。そして、rは1~3の整数である。そのような無機アニオンとしては、例えばほう酸、テトラフルオロほう酸、シアノ化水素酸、チオシアノ酸、フッ化水素酸、塩酸または臭化水素酸などのハロゲン化水素酸、硝酸、硫酸、りん酸、亜りん酸、ヘキサフルオロりん酸、炭酸、ヘキサフルオロアンチモン酸、ヘキサフルオロタリウム酸および過塩素酸等の無機酸のアニオンが挙げられる。また、無機アニオンとして、 HSO_4^- 、 HCO_3^- もある。

【0052】場合によっては、これらの無機アニオンは

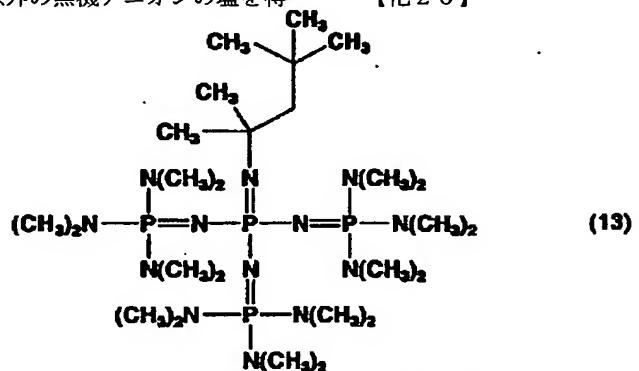
イオン交換反応により互いに交換することもできる。これらの無機アニオンうち、ほう酸、テトラフルオロほう酸、ハロゲン化水素酸、りん酸、ヘキサフルオロりん酸および過塩素酸等の無機酸のアニオンが好ましく、塩素アニオンがより好ましい。化学式(5)で表されるホスファゼニウムカチオンと無機アニオンとの塩の一般的合成法については、先述した化学式(3)で表されるホスファゼニウムカチオンと無機アニオンとの塩の合成法と



で表されるトリクロロホスファゼンを得る。

②. 先述の化学式(10)で表される化合物であって、異なるqおよび/またはRの化合物を順次に、または同一のqおよびRの化合物を同時に、化学式(12)のトリクロロホスファゼンと3当量反応させることにより、化学式(6)でr=1、T^{r-}=Cl⁻である所望のホスファゼニウムカチオンと塩素アニオンとの塩が得られる。

【0054】塩素アニオン以外の無機アニオンの塩を得



で表される化合物、すなわち、1-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)-4,4,4-トリス(ジメチルアミノ)-2,2-ビス[トリス(ジメチルアミノ)ホスフォラニリデンアミノ]-2λ⁵, 4λ⁵-カテナジ(ホスファゼン)等の市販されている幾つかの種類のホスファゼン化合物に先述の無機酸を作用させることによっても得ることができる。

【0056】化学式(5)もしくは化学式(6)とともに共存させる活性水素化合物のアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属の塩とは、活性水素化合物の活性水素が水素イオンとして解離してアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属イオンと置き換わった形の塩である。そのような塩を与える活性水素化合物としては、例えば水、例えば蟻酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、イソ酪酸、ラウリン酸、ステアリン酸、オレイン酸、フェニル酢酸、ジヒドロ桂皮酸またはシクロヘキサンカルボン酸、安息香酸、パラメチル安息香酸または2-カルボキシナフタレ

同一である。一方、化学式(6)で表されるホスファゼニウムカチオンと無機アニオンとの塩については、一般的に次のような方法で合成される。

①. 五塩化りんと一置換アミン(RNH₂)とを反応させ、化学式(12)

【0053】

【化19】

(12)

たい場合には、通常の方法、例えば、アルカリ金属カチオンと無機アニオンとの塩等で処理する方法やイオン交換樹脂を利用する方法等で、イオン交換することができる。このようにして化学式(6)で表される一般的なホスファゼニウムカチオンと無機アニオンとの塩が得られる。さらには、化学式(6)で表される塩の幾つかの種類は、例えば化学式(13)

【0055】

【化20】

20

40

50

等の炭素数1~20個のカルボン酸であり、例えば亜酸、マロン酸、こはく酸、マレイン酸、フマル酸、アジピン酸、イタコン酸、ブタンテトラカルボン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸またはピロメリット酸等の炭素数2~20個の2~6個のカルボキシル基を有する多価カルボン酸類であり、例えばN,N-ジエチルカルバミン酸、N-カルボキシピロリドン、N-カルボキシアニリンまたはN,N'-ジカルボキシ-2,4-トルエンジアミン等のカルバミン酸類であり、例えばメタノール、エタノール、ノルマループロパノール、イソプロパノール、ノルマルーブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、イソペンチルアルコール、tert-ペニチルアルコール、ノルマルーオクチルアルコール、ラウリルアルコール、セチルアルコール、シクロヘキサン、シクロヘキサノール、アリルアルコール、クロチルアルコール、メチルビニルカルボノール、ベンジルアル

ルコール、1-フェニルエチアルコール、トリフェニルカルビノールまたはシンナミルアルコール等の炭素数1～20個のアルコール類であり、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 4-シクロヘキサンジオール、トリメチロールプロパン、グリセリン、ジグリセリン、トリメチロールメラミン、ペンタエリスリトールまたはジペンタエリスリトール等の炭素数2～20個の2～8個の水酸基を有する多価アルコール類であり、例えばグルコース、ソルビトール、デキストロース、フラクトースまたはシュクロース等の糖類またはその誘導体であり、例えばフェノール、2-ナフトール、2, 6-ジヒドロキシナフタレンまたはビスフェノールA等の炭素数6～20個の1～3個の水酸基を有する芳香族化合物類であり、例えばポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシドまたはそれらのコポリマー等であって2～8個の末端を有しその末端に1～8個の水酸基を有するポリアルキレンオキシド類等である。

【0057】さらには、例えばメチルアミン、エチルアミン、ノルマループロピルアミン、イソプロピルアミン、ノルマループチルアミン、イソブチルアミン、sec-ブチルアミン、tert-ブチルアミン、シクロヘキシルアミン、ベンジルアミン、β-フェニルエチルアミン、アニリン、o-トルイジン、m-トルイジンまたはp-トルイジン等の炭素数1～20個の脂肪族または芳香族一級アミン類であり、例えばジメチルアミン、メチルエチルアミン、ジエチルアミン、ジノルマループロピルアミン、エチルノルマループチルアミン、メチル-sec-ブチルアミン、ジベンチルアミン、ジシクロヘキシルアミン、N-メチルアニリンまたはジフェニルアミン等の炭素数2～20個の脂肪族または芳香族二級アミン類であり、例えばエチレンジアミン、ジ(2-アミノエチル)アミン、ヘキサメチレンジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、メラミン、トリ(2-アミノエチル)アミン、N, N'-ジメチルエチレンジアミンまたはジ(2-メチルアミノエチル)アミン等の炭素数2～20個の2～3個の一級もしくは二級アミノ基を有する多価アミン類であり、例えばピロリジン、ピペリジン、モルホリンまたは1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノリン等の炭素数4～20個の飽和環状二級アミン類であり、3-ピロリン、ピロール、インドール、カルバゾール、イミダゾール、ピラゾールまたはプリン等の炭素数4～20個の不飽和環状二級アミン類であり、例えばピペラジン、ピラジンまたは1, 4, 7-トリアザシクロノナン等の炭素数4～20個の2～3個の二級アミノ基を有する環状の多価アミン類であり、例えばアセトアミド、プロピオニアミド、N-メチルプロピオニアミド、N-メチル安息香酸アミドまたはN-エチ

ルステアリン酸アミド等の炭素数2～20個の無置換またはN-置換の酸アミド類であり、例えば2-ピロリドンまたはε-カプロラクタム等の5～7員環の環状アミド類であり、例えばこはく酸イミド、マレイン酸イミドまたはタルイミド等の炭素数4～10個のジカルボン酸のイミド類等である。

【0058】上述の活性水素化合物には複数個の活性水素を有する物が含まれる。これらの活性水素化合物はその全ての活性水素がプロトンとして引抜かれて複数の値数を持つアニオンに導かれる場合もあるが、その一部だけが引抜かれて対応する値数のアニオンとなる場合もある。本発明の方法では両方の場合が含まれる。これらの活性水素化合物のうち、好ましくは、例えばメタノール、エタノール、ノルマループロパノール、イソプロパノール、ノルマループチルアルコール、sec-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、イソペンチルアルコール、tert-ペンチルアルコール、ノルマラーオクチルアルコール、ラウリルアルコール、セチルアルコール、シクロペンタノール、シクロヘキサンオール、アリルアルコール、クロチルアルコール、メチルビニルカルビノール、ベンジルアルコール、1-フェニルエチルアルコール、トリフェニルカルビノールまたはシンナミルアルコール等の炭素数1～20個のアルコール類であり、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、1, 3-ブロパンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 4-シクロヘキサンジオール、トリメチロールプロパン、グリセリン、ジグリセリン、ペンタエリスリトールまたはジペンタエリスリトール等の炭素数2～20個の2～8個の水酸基を有する多価アルコール類であり、例えばグルコース、ソルビトール、デキストロース、フラクトースまたはシュクロース等の糖類またはその誘導体であり、例えばポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシドまたはそれらのコポリマー等であって2～8個の末端を有しその末端に1～8個の水酸基を有する分子量100～50, 000のポリアルキレンオキシド類であり、例えばエチレンジアミン、ジ(2-アミノエチル)アミン、ヘキサメチレンジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、トリ(2-アミノエチル)アミン、N, N'-ジメチルエチレンジアミンまたはジ(2-メチルアミノエチル)アミン等の炭素数2～20個の2～3個の一級もしくは二級アミノ基を有する多価アミン類であり、例えばピロリジン、ピペリジン、モルホリンまたは1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノリン等の炭素数4～10個の飽和環状二級アミン類であり、例えピペラジン、ピラジンまたは1, 4, 7-トリアザシクロノナン等の炭素数4～10個の2～3個の二級アミノ基を含む環状の多価アミン類である。

【0059】より好ましくは、例えばエチレングリコ-

ル、プロビレングリコール、1, 4-ブタンジオール、グリセリン、ペンタエリスリトールまたはジペンタエリスリトールなどの炭素数2～20個の2～8個の水酸基を有する多価アルコール類であり、例えばグルコース、ソルビトール、デキストロース、フラクトースまたはシクロース等の糖類またはその誘導体であり、例えばポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシドまたはそれらのコポリマー等であって2～6個の末端を有しその末端に2～6個の水酸基を有する分子量100～10,000のポリアルキレンオキシド類であり、例えばエチレンジアミン、ジ(2-アミノエチル)アミン、ヘキサメチレンジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、トリ(2-アミノエチル)アミン、N, N'-ジメチルエチレンジアミンまたはジ(2-メチルアミノエチル)アミン等の炭素数2～20個の2～3個の一級もしくは二級アミノ基を有する多価アミン類であり、例えばビペラジン、ピラジンまたは1, 4, 7-トリアザシクロノナン等の炭素数4～10個の2～3個の二級アミノ基を含む環状の多価アミン類である。

【0060】これらの活性水素化合物からそれらのアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属の塩を得るには、該活性水素化合物とアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属類の金属または塩基性アルカリ金属もしくはアルカリ土類金属の化合物とを反応させる通常の方法が用いられる。アルカリ金属もしくはアルカリ土類金属類の金属としては、金属リチウム、金属ナトリウム、金属カリウム、金属セシウム、金属マグネシウム、金属カルシウム、金属ストロンチウムまたは金属バリウム等が挙げられ、塩基性アルカリ金属もしくはアルカリ土類金属の化合物としては、ナトリウムアミド、カリウムアミド、マグネシウムアミドまたはバリウムアミド等のアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属のアミド類であり、ノルマループロピルリチウム、ノルマループチルリチウム、ビニルリチウム、シクロペントジエニルリチウム、 α -ナフチルリチウム、エチニルナトリウム、ノルマループチルナトリウム、フェニルナトリウム、シクロペントジエニルナトリウム、フルオレニルナトリウム、テトラフェニルエチレンジナトリウム、ナトリウムナフタレニド、エチルカリウム、シクロペントジエニルカリウム、フェニルカリウム、ベンジルカリウム、ジエチルマグネシウム、エチルイソプロピルマグネシウム、ジーノルマループチルマグネシウム、ジ-tert-ブチルマグネシウム、臭化ビニルマグネシウム、臭化フェニルマグネシウム、ジシクロペントジエニルマグネシウム、ジメチルカルシウム、カルシウムアセチリド、臭化エチルストロンチウム、よう化フェニルバリウムまたはジシクロペントジエニルバリウム等の有機アルカリ金属もしくはアルカリ土類金属の化合物であり、ナトリウムヒドリド、カリウムヒドリド、カルシウムヒドリドまたはバリウムヒドリド等のアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属のヒド

リド化合物であり、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化セシウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化ストロンチウムまたは水酸化バリウム等のアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属の水酸化物であり、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウムまたは炭酸バリウム等のアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属の炭酸塩等である。

【0061】これらのアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属類の金属または塩基性アルカリ金属もしくはアルカリ土類金属の化合物は、活性水素化合物の酸性の強さに応じて選ばれる。またこのようにして得られた活性水素化合物のアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属の塩が塩基性アルカリ金属もしくはアルカリ土類金属の化合物として作用し、他の活性水素化合物をそのアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属の塩となし得る場合もある。

【0062】複数の活性水素を有する活性水素化合物においては、それらの活性水素の全てが離脱してアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属類の金属または塩基性アルカリ金属もしくはアルカリ土類金属の化合物によってアニオンに導かれる場合もあるが、その一部だけが離脱してアニオンとなる場合もある。これらの活性水素化合物のアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属の塩のうち、活性水素化合物のアルカリ金属塩が好ましく、その活性水素化合物のアルカリ金属塩のカチオンは、リチウム、ナトリウムまたはカリウムから選ばれるカチオンがより好ましい。

【0063】上述の2種の塩、すなわち、化学式(5)もしくは化学式(6)で表されるホスファゼニウムカチオンと無機アニオンとの塩および活性水素化合物のアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属の塩の存在下にアルキレンオキシド化合物を重合させる。この際に、アルカリ金属もしくはアルカリ土類金属のカチオンと無機アニオンとの塩が副生するが、この副生塩の存在が重合反応に不都合な場合には、重合反応に先立ちこれを濾過などの方法で除去しておくこともできる。また、化学式(5)で表される塩と活性水素化合物のアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属の塩とから導かれる活性水素化合物のホスファゼニウム塩を予め単離してこれの存在下に、アルキレンオキシド化合物を重合させることもできる。

【0064】予めこの活性水素化合物のホスファゼニウム塩を得る方法としては、化学式(5)で表される塩と活性水素化合物のアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属の塩とを反応させるが、その2種の塩の使用量比について目的の塩が生成する限り特に制限はなく、何れかの塩が過剰であっても特に問題はないが、通常、活性水素化合物のアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属の塩の使用量は、ホスファゼニウムカチオンと無機アニオン

との塩の1当量に対して、0.2~5当量であり、好ましくは0.5~3当量であり、より好ましくは0.7~1.5当量の範囲である。

【0065】両者の接触を効果的にするために通常溶媒を用いる。それらの溶媒としては、反応を阻害しなければいかなる溶媒でも構わないが、例えば、水、メタノール、エタノールまたはプロパンノール等のアルコール類、アセトンまたはメチルエチルケトン等のケトン類、ノルマルーペンタン、ノルマルーヘキサン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエンまたはキシレン等の脂肪族または芳香族の炭化水素類、ジクロロメタン、クロロホルム、ブロモホルム、四塩化炭素、ジクロロエタン、クロロベンゼン、オルトジクロロベンゼン、フルオロベンゼンまたはベンゾトリフルオリド等のハロゲン化炭化水素類、酢酸エチル、プロピオン酸メチルまたは安息香酸メチル等のエステル類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、エチレングリコールジメチルエーテルまたはトリエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類、トリプチルアミン、N,N-ジメチルアミン、ピリジンまたはキノリン等の三級アミン類、アセトニトリルまたはプロピオニトリル等のニトリル類、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、スルホラン、ヘキサメチルりん酸トリアミドまたは1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等の極性非プロトン溶媒類等が挙げられる。これらの溶媒は、反応に用いる原料の塩の化学的安定性に応じて選ばれる。好ましくは、ベンゼン、トルエンまたはキシレン等の芳香族炭化水素類であり、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサンまたはエチレングリコールジメチルエーテルなどのエーテル類であり、アセトニトリルまたはプロピオニトリル等のニトリル類であり、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、スルホラン、ヘキサメチルりん酸トリアミドまたは1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等の極性非プロトン溶媒類である。溶媒は、単独でも2種以上を混合して用いてもよい。原料の塩が溶解していることは好ましいが懸濁状態でも構わない。この反応の温度は用いる塩の種類、量及び濃度等により、一様ではないが通常150℃以下であり、好ましくは-78~80℃、より好ましくは0~50℃の範囲である。反応圧力は減圧、常圧および加圧の何れでも実施し得るが、好ましくは0.1~10Kg/cm²(絶対圧、以下同様)であり、より好ましくは1~3Kg/cm²の範囲である。反応時間は、通常1分~24時間の範囲であり、好ましくは1分~10時間、より好ましくは5分~6時間である。

【0066】この反応の反応液から、目的の活性水素化合物のホスファゼニウム塩を単離する場合には、常套の手段を組み合わせた常用の方法が用いられる。目的の塩の種類、用いた2原料の塩の種類や過剰率、用いた溶媒

の種類や量などにより、その方法は一様ではないが、通常、副生するアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属のカチオンと無機アニオンとの塩は固体として析出しているので、そのままあるいは若干の濃縮をした後、濾過や遠心分離等の方法で固液分離してこれを除き、液を濃縮乾固して目的の塩を得ることができる。副生する塩が濃縮してもなお溶解している場合には、そのままあるいは濃縮後に貧溶媒を加え副生塩または目的の塩の何れかを析出させたり、また濃縮乾固後一方を抽出する等の方法で分離することができる。過剰に使用した方の原料の塩が目的の塩に多量混入している場合には、そのままあるいは再溶解後に適した他の溶媒で抽出しこれらを分離する事ができる。さらに、必要であれば再結晶またはカラムクロマトグラフィー等で精製することもできる。目的の塩は通常高粘度の液体または固体として得られる。

【0067】また場合によっては、活性水素化合物とアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属類の金属または塩基性のアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属の化合物とを反応させて活性水素化合物のアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属の塩を得、特別な単離操作をすることなくこれにホスファゼニウムカチオンと無機アニオンとの塩を加えて、アルキレンオキシド化合物の重合を行うこともできる。

【0068】また、化学式(5)もしくは化学式(6)で表されるホスファゼニウムカチオンと無機アニオンとの塩および活性水素化合物のアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属の塩の存在下、または化学式(5)で表されるホスファゼニウムカチオンと無機アニオンとの塩と活性水素化合物のアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属の塩から導かれる活性水素化合物のホスファゼニウム塩の存在下に、アルキレンオキシド化合物を重合させるが、この時、必要な場合には、そして重合反応を阻害しなければ、活性水素化合物のアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属の塩またはそれから導かれる活性水素化合物のホスファゼニウム塩を構成する活性水素化合物と同種または異種の活性水素化合物を反応系内に存在させてもよい。存在させる場合のその量は、特に制限はないが、アルキレンオキシド化合物1モルに対して、1×10⁻¹⁵~5×10⁻¹モルであり、好ましくは1×10⁻⁷~1×10⁻¹モルの範囲である。

【0069】またこれらの塩が溶液で供給される場合に、その溶媒が重合反応に不都合であれば事前に、例えば減圧下に加熱する等の方法で除くこともできる。化学式(5)もしくは化学式(6)で表されるホスファゼニウムカチオンと無機アニオンとの塩および活性水素化合物のアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属の塩の存在下にアルキレンオキシド化合物を重合させる場合には、これらの2種の塩の使用量比については特に制限はないが、通常、活性水素化合物のアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属の塩の使用量は、ホスファゼニウムカチオ

ンと無機アニオンとの塩の1当量に対して、0.2～5当量であり、好ましくは0.5～3当量であり、より好ましくは0.7～1.5当量の範囲である。

【0070】アルキレンオキシド化合物の重合反応に供するホスファゼニウムカチオンの使用量には特に制限はない。そのホスファゼニウムカチオンが無機アニオンとの塩の形であれば、活性水素化合物アニオンとの塩の形であれば、通常、アルキレンオキシド化合物1モル当たり、 $1 \times 10^{-15} \sim 5 \times 10^{-1}$ モルであり、好ましくは $1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-2}$ モルの範囲である。

【0071】化学式(5)もしくは化学式(6)で表されるホスファゼニウムカチオンと無機アニオンとの塩および活性水素化合物のアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属の塩、または化学式(5)で表されるホスファゼニウムカチオンと無機アニオンとの塩および活性水素化合物のアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属の塩から導かれる活性水素化合物のホスファゼニウム塩を、重合後の開始剤除去の負担を軽減するためなどの目的で従来公知の開始剤系と併用することは構わない。

【0072】本願発明のポリアルキレンオキシドの製造方法のもう一つの場合、すなわち、化学式(7)で表されるホスファゼニウム化合物と活性水素化合物の存在下、または化学式(7)で表されるホスファゼニウム化合物と活性水素化合物から導かれる活性水素化合物のホスファゼニウム塩の存在下に、アルキレンオキシド化合物を重合させてポリアルキレンオキシドを製造する場合について述べる。化学式(7)で表されるホスファゼニウム化合物中のQ⁻は、ヒドロキシアニオン、アルコキシアニオン、アリールオキシアニオンおよびカルボキシアニオンよりなる群から選ばれるアニオンである。

【0073】これらのQ⁻のうち、好ましくは、ヒドロキシアニオンであり、例えばメタノール、エタノール、ノルマループロパノール、イソプロパノール、アリアルコール、ノルマループタノール、sec-ブタノール、tert-ブタノール、シクロヘキサノール、2-ヘプタノールまたは1-オクタノールなどの炭素数1～8個のアルコール類から導かれるアルコキシアニオンであり、例えばフェノール、クレゾール、キシレノールまたはナフトール等の炭素数6～18の芳香族ヒドロキシ化合物から導かれるアリールオキシアニオンであり、例えば蟻酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、イソ酪酸またはカプロン酸などの炭素数1～6個のカルボン酸から導かれるカルボキシアニオンである。

【0074】これらのうち、より好ましくは、ヒドロキシアニオン、例えばメタノール、エタノール、ノルマループロパノール、イソプロパノール、ノルマループタノール、sec-ブタノールもしくはtert-ブタノールなどの炭素数1～4個の飽和のアルキルアルコールから導かれるアルコキシアニオン、例えばフェノールもしくはアシソールなどの炭素数6～8の芳香族ヒドロキ

化合物から導かれるアリールオキシアニオン、または酢酸もしくはプロピオン酸などの炭素数2～4のカルボン酸から導かれるカルボキシアニオンである。さらに好ましくは、ヒドロキシアニオン、メトキシアニオン、エトキシアニオンおよび酢酸アニオンである。これらのホスファゼニウム化合物は、単独で用いても2種以上を混合して用いてもよい。

【0075】化学式(7)で表されるホスファゼニウム化合物の一般的合成法としては、先ず先述した化学式

(3)で表される塩を合成する方法と同様にして、化学式(3)でm=1、X^{m-}=C1-であるホスファゼニウムクロライドを合成し、次いでこのホスファゼニウムクロライドを例えばアルカリ金属またはアルカリ土類金属の、水酸化物、アルコキシド、アリールオキシドまたはカルボキシドで処理する方法やイオン交換樹脂を利用する方法等によりその塩素アニオンを所望のアニオンQ⁻に置き換えることができる。このようにして化学式(7)で表される一般的なホスファゼニウム化合物が得られる。

【0076】化学式(7)と共に存させる活性水素化合物または化学式(7)とともにホスファゼニウム塩を導くところの活性水素化合物は、活性水素化合物のアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属の塩を与える活性水素化合物として先に詳細に述べたものと同一である。これらの活性水素化合物には複数個の活性水素を有する物が含まれる。本発明の方法では、通常、それらの活性水素化合物の全ての活性水素が引抜かれて生じる全てのアニオン部位から重合が開始する。

【0077】化学式(7)で表されるホスファゼニウム化合物と活性水素化合物の存在下に、または化学式

(7)で表されるホスファゼニウム化合物と活性水素化合物から導かれる活性水素化合物のホスファゼニウム塩の存在下に、アルキレンオキシド化合物を重合させる本発明の方法においては、ホスファゼニウム化合物と活性水素化合物から活性水素化合物のホスファゼニウム塩が導かれる際には、通常過剰に用いられる活性水素化合物の過剰分はそのまま残存するが、この他に、水、アルコール、芳香族ヒドロキシ化合物またはカルボン酸がホスファゼニウム化合物の種類に応じて副生する。必要であれば、これらの副生成物をアルキレンオキシド化合物の重合反応に先だって除去しておくこともできる。その方法としては、それらの副生成物の性質に応じて、加熱もしくは減圧で留去する方法、不活性気体を通ずる方法または吸着剤を用いる方法などの常用の方法が用いられる。またこれらの除去方法を講ずることによって、ホスファゼニウム化合物と活性水素化合物との反応が促進される場合もある。

【0078】化学式(7)で表されるホスファゼニウム化合物および活性水素化合物を、重合後の開始剤除去の負担を軽減するためなどの目的で従来公知の開始剤系と

併用することは構わない。アルキレンオキシド化合物の重合反応に供する、化学式(7)で表されるホスファゼニウム化合物の使用量は、特に制限はないが、活性水素化合物1モルに対して、通常 $1 \times 10^{-5} \sim 1$ モル、好ましくは $1 \times 10^{-4} \sim 5 \times 10^{-1}$ モル、より好ましくは $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-1}$ モルの範囲である。

【0079】ホスファゼニウム化合物の使用量すなわちホスファゼニウムカチオンの使用量は、特に制限はないが、アルキレンオキシド化合物1モルに対して、通常は、 $1 \times 10^{-15} \sim 5 \times 10^{-1}$ モルであり、好ましくは $1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-2}$ モルの範囲である。

【0080】本発明のポリアルキレンオキシドの製造方法のいずれの場合においても、重合反応の形式は特に制限されものではない。通常、①化学式(5)もしくは化学式(6)で表されるホスファゼニウムカチオンと無機アニオンとの塩および活性水素化合物のアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属の塩を、または化学式(5)で表されるホスファゼニウムカチオンと無機アニオンとの塩および活性水素化合物のアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属の塩から導かれた活性水素化合物のホスファゼニウム塩を、さらに存在させる場合の活性水素化合物や使用する場合の溶媒とともに仕込んだ反応器に、または②化学式(7)で表されるホスファゼニウム化合物と活性水素化合物とを、または化学式(7)で表されるホスファゼニウム化合物と活性水素化合物から導かれた活性水素化合物のホスファゼニウム塩および通常残存する活性水素化合物を、必要なら生じた場合の副生成物の除去処理を講じたうえで、また使用する場合の溶媒などと共に仕込んだ反応器に、必要量のアルキレンオキシド化合物を一括して供給する方法または間欠的もしくは連続的に供給する方法が用いられる。

【0081】本発明の方法では、2種以上のアルキレンオキシド化合物を併用することもできる。複数のアルキレンオキシド化合物を同時に併用して重合させると、これらの化合物の反応性の差にもよるが、比較的ランダム性の高い共重合体が得られ、2種以上のアルキレンオキシド化合物を順次に重合させると、2種以上のポリアルキレンオキシド化合物のブロックを含むブロック共重合体が得られる。例えば第1種のアルキレンオキシド化合物の重合反応の終了後にそのまま第2種のアルキレンオキシド化合物を重合させると2種類のブロックを含むブロック共重合体が得られる。またこの第2種のアルキレンオキシド化合物の重合終了後、再び元の第1種のアルキレンオキシド化合物を重合させたり、これを繰り返すことにより交互性のブロック共重合体が得られる。3種以上のアルキレンオキシド化合物をこのように併用すれば、さらに複雑なブロック共重合体が得られる。これらの共重合体のうち、アルキレンオキシド化合物としてプロピレンオキシドおよびエチレンオキシドを順次に重合させて得られる、ポリプロピレンオキシド(別名:ポリ

オキシプロピレン)とポリエチレンオキシド(別名:ポリオキシエチレン)のブロックを含むブロック共重合体が好ましい。

【0082】重合反応の反応温度は、使用するアルキレンオキシド化合物やその他の成分の種類や量により一様ではないが、通常 150°C 以下であり、好ましくは $10 \sim 130^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $50 \sim 120^{\circ}\text{C}$ の範囲である。反応時の圧力は、用いるアルキレンオキシド化合物やその他の成分の種類もしくは量または重合温度に依存して一様ではないが、通常重合反応時の圧力として 30 kg/cm^2 (絶対圧、以下同様)以下であり、好ましくは $0.1 \sim 15 \text{ kg/cm}^2$ 、より好ましくは $1 \sim 10 \text{ kg/cm}^2$ の範囲である。反応時間は、用いる物質の種類もしくは量または重合温度や圧力に依存して一様ではないが、通常70時間以下であり、好ましくは $0.1 \sim 30$ 時間、より好ましくは $0.5 \sim 24$ 時間である。

【0083】重合反応に際しては、必要ならば溶媒を使用することもできる。使用する場合の溶媒としては、例えれば、ペンタン、ヘキサン、ヘプタンもしくはシクロヘキサン等の脂肪族炭化水素類、ベンゼンもしくはトルエン等の芳香族炭化水素類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、1,3-ジオキサンもしくはアソール等のエーテル類またはジメチルスルホキシド、N,N-ジメチルホルムアミド、ヘキサメチルホスホルアミドおよびN,N'-ジメチルイミダゾリジノンなどの非プロトン性極性溶媒等である。この他本発明の方法の重合反応を阻害しなければ、いかなる溶媒でも用いられる。本発明の方法における重合反応は、必要であれば窒素またはアルゴン等の不活性ガスの存在下に実施することもできる。

【0084】本発明の方法で得られるポリアルキレンオキシドは、重合反応に溶媒を用いた場合にはそれを除去するだけで、そのままポリウレタンフォームやエラストマーの原料または界面活性剤として使用し得る場合もあるが、通常塩酸、磷酸または硫酸等の鉱酸；蟻酸、酢酸またはプロピオン酸等の有機カルボン酸；二酸化炭素または酸型イオン交換樹脂等で処理した後に用いることができる。さらに水、有機溶媒またはそれらの混合物で洗浄するなどの常用の精製を行うこともできる。

【0085】

【実施例】次に実施例により本発明をさらに詳しく説明するが、これらは限定的でなく単に説明のためと解されるべきである。

実施例1

メタノールのテトラキス[トリス(ジメチルアミノ)ホスフォラニリデンアミノ]ホスフォニウム塩： $[(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}=\text{N}]^{+}\text{P}^{+}(\text{MeO})^-$ (Meはメチル基を表す。以下同様)の合成

50 100m1のナスフラスコに水素化ナトリウム240m

g (10.0 mmol) を秤取り、これに 20 ml の DMSO (ジメチルスルホキシドを表す。以下同様) を加えて懸濁溶液とした。これを 80°C で 1 時間加熱して緑色の均一溶液を得た。窒素雰囲気下でメタノール 320 mg (10.0 mmol) を 0°C で加え、1 時間攪拌した後、さらに Fukukawa 社製のテトラキス [トリス (ジメチルアミノ) ホスフォラニリデンアミノ] ホスフォニウムクロリド { [(Me₂N)₃P=N]₄P⁺ Cl⁻} 7.8 g (10.0 mmol) を室温で加え、2 時間攪拌した。減圧下で DMSO を留去して、残物に 30 ml の THF (テトラヒドロフランを表す。以下同様) を加えて不溶物を濾過した後、濾液を濃縮乾固して、目的の活性水素化合物のホスファゼニウム塩である、メタノールのテトラキス [トリス (ジメチルアミノ) ホスフォラニリデンアミノ] ホスフォニウム塩を無色の油状物質として 7.6 g 得た。収率は 98% であった。DMSO-d₆ 溶液の ³¹P-NMR および ¹H-NMR をそれぞれ図 1 および図 2 に示す。8.5% りん酸を外部標準とした ³¹P-NMR の化学シフトは -37.4 および 3.6 ppm であり、それぞれテトラキス [トリス (ジメチルアミノ) ホスフォラニリデンアミノ] ホスフォニウムカチオン : [(Me₂N)₃P=N]₄P⁺ 中の中心のりん原子および周りの 4 つのりん原子として帰属される。一方、TMS (テトラメチルシランを表す。以下同様) を内部標準とした ¹H-NMR の化学シフトは 2.6 および 3.2 ppm であり、前者はテトラキス [トリス (ジメチルアミノ) ホスフォラニリデンアミノ] ホスフォニウムカチオン中のメチル基に帰属され、りん原子とのカップリングにより 2 重線として観測され、後者はメトキシアニオン中のメチル基である。元素分析値 (重量%、以下同様) は C 38.55, H 9.90, N 29.51, P 20.49 (理論値 C 38.95, H 9.81, N 29.07, P 20.09) であった。

【0086】実施例 2

ジメチルアミノトリス [トリス (ジメチルアミノ) ホスフォラニリデンアミノ] ホスフォニウムテトラフルオロボレート : (Me₂N) [(Me₂N)₃P=N]₃P⁺ BF₄⁻ の合成

温度計、滴下ロートを取り付けた 300 ml の 3 口フラスコに五塩化りん 10.0 g (48.0 mmol) を秤取り、50 ml の THF を加えて懸濁液とした。これを -70°C に冷却し、90 ml の THF に、ラインハルド・シュベジンガー他、「アンゲバンテ ヒミカ インターナショナル エディション イングリッシュ」32巻 1361~1363 頁 1993 年 (Reinhard Schwesinger, et al. Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1993, 32, 1361~1363) の 1362 頁に記載された方法で合成したトリス (ジメチルアミノ) ホスファゼン { (Me₂N)₃P=NH} 50.0 g (280.5 mmol) を溶解させた溶液を 1 時間かけて滴下した。同温度で 30 分間攪拌した後、約 30 分間かけて室温まで戻し、さらに 12 時間攪拌した。減圧下で溶媒を留去した後、110°C で 41 時間反応させた。こ

時間攪拌した。生成した不溶物を濾過し、濾液を 500 ml のオートクレープに仕込んだ。これにジメチルアミン 46.0 g (1.0 mol) を 0°C で加えた後、80°C で 20 時間反応させた。反応混合物を減圧下で濃縮乾固し、これに 180 ml の 70% モノエチルアミン水溶液を加えて均一溶液にした。さらに 20 ml の水にテトラフルオロほう酸ナトリウム 6.3 g (57.7 mmol) を溶解させた水溶液を加えた後、400 ml の水を加えて室温で 24 時間放置した。生成した結晶を濾過し、その結晶を 25% モノエチルアミン水溶液 100 ml で 2 回洗浄した。これをジエチルエーテルと酢酸メチルの 5 : 1 の混合溶媒から再結晶させて、ホスファゼニム塩であるジメチルアミノトリス [トリス (ジメチルアミノ) ホスフォラニリデンアミノ] ホスフォニウムテトラフルオロボレートを 14.5 g 得た。収率は 44% であった。融点は 224~226°C であり、CDCl₃ 溶液の ³¹P-NMR および ¹H-NMR をそれぞれ図 3 および図 4 に示す。元素分析値は C 34.53, H 8.71, N 26.10, P 17.99 (理論値 C 34.64, H 8.72, N 26.26, P 17.87) であった。

【0087】メタノールのジメチルアミノトリス [トリス (ジメチルアミノ) ホスフォラニリデンアミノ] ホスフォニウム塩 : (Me₂N) [(Me₂N)₃P=N]₃P⁺ (MeO)⁻ の合成

実施例 1 におけるテトラキス [トリス (ジメチルアミノ) ホスフォラニリデンアミノ] ホスフォニウムクロリドの代わりに上記の方法で合成したジメチルアミノトリス [トリス (ジメチルアミノ) ホスフォラニリデンアミノ] ホスフォニウムテトラフルオロボレートを使用した以外は実施例 1 と全く同様に行って、目的のメタノールのジメチルアミノトリス [トリス (ジメチルアミノ) ホスフォラニリデンアミノ] ホスフォニウム塩を得た。収率は 96% であった。DMSO-d₆ 溶液の ¹H-NMR を図 5 に示す。元素分析値は C 39.69, H 10.10, N 28.11, P 19.82 (理論値 C 39.55, H 9.96, N 28.55, P 19.43) であった。

【0088】実施例 3

テトラキス [トリ (ピロリジン-1-イル) ホスフォラニリデンアミノ] ホスフォニウムテトラフルオロボレート : (Py₃P=N)₄P⁺ BF₄⁻ (Py はピロリジン-1-イル基を表す。以下同様) の合成

温度計、滴下ロートを取り付けた 200 ml の 3 口フラスコに五塩化りん 1.6 g (7.8 mmol) を秤取り、20 ml の THF を加えて懸濁液とした。これを -70°C に冷却し、20 ml の THF にトリ (ピロリジン-1-イル) ホスファゼン { Py₃P=NH } 20.0 g (78.0 mmol) を溶解させた溶液を 1 時間かけて滴下した。同温度で 30 分間攪拌した後、約 30 分間かけて室温まで戻し、さらに 12 時間攪拌した。減圧下で溶媒を留去した後、110°C で 41 時間反応させた。こ

れを室温まで放冷し、100mlの70%モノエチルアミン水溶液を加えて均一溶液にした。これに5mlの水にテトラフルオロほう酸ナトリウム1.0g(9.4mmol)を溶解させた水溶液を加え、0℃で24時間放置した。生成した結晶を濾過し、その結晶を冰冷した70%モノエチルアミン水溶液10mlで2回洗浄した。これをメタノールと酢酸エチルの1:10の混合溶媒から再結晶させて、ホスファゼニム塩であるテトラキス[トリ(ピロリジン-1-イル)ホスフォラニリデンアミノ]ホスフォニウムテトラフルオロボレートを5.2g得た。収率は59%であった。融点測定時、220℃前後から着色し始め、融解することなく徐々に分解して、270℃で黒色を呈した。CDCl₃溶液の¹H-NMRを図6に示す。元素分析値はC 50.25, H 8.84, N 9.51, P 14.01(理論値C 50.61, H 8.50, N 19.67, P 3.60)であった。

【0089】tert-ブタノールのテトラキス[トリ(ピロリジン-1-イル)ホスフォラニリデンアミノ]ホスフォニウム塩: (Py₃P=N)₄P⁺(tert-C₄H₉O)⁻の合成
実施例1におけるテトラキス[トリス(ジメチルアミノ)ホスフォラニリデンアミノ]ホスフォニウムクロリドの代わりに上記の方法で合成したテトラキス[トリ(ピロリジン-1-イル)ホスフォラニリデンアミノ]ホスフォニウムテトラフルオロボレートを使用し、メタノールの代わりにtert-ブタノールを使用して、反応のスケールを1/3にした以外は実施例1と全く同様に行って、目的のtert-ブタノールのテトラキス[トリ(ピロリジン-1-イル)ホスフォラニリデンアミノ]ホスフォニウム塩を得た。収率は99%であった。DMSO-d₆溶液の¹H-NMRを図7に示す。元素分析値はC 55.19, H 9.82, N 20.33, P 13.54(理論値C 55.50, H 9.40, N 19.91, P 13.76)であった。

【0090】実施例4

フェノールのテトラキス[トリス(ジメチルアミノ)ホスフォラニリデンアミノ]ホスフォニウム塩: [(Me₂N)₃P=N]₄P⁺(C₆H₅O)⁻の合成

実施例1におけるメタノールの代わりにフェノールを使用した以外は実施例1と全く同様に行って、目的のフェノールのテトラキス[トリス(ジメチルアミノ)ホスフォラニリデンアミノ]ホスフォニウム塩を得た。DMSO-d₆溶液の¹H-NMRを図8に示す。元素分析値はC 43.15, H 9.69, N 27.19, P 18.18(理論値C 43.26, H 9.32, N 26.91, P 18.59)であった。

【0091】実施例5

酢酸のテトラキス[トリス(ジメチルアミノ)ホスフォラニリデンアミノ]ホスフォニウム塩: [(Me₂N)₃P=N]₄P⁺(CH₃COO)⁻の合成

300mlのナスフラスコに酢酸ナトリウム無水物2.0g(24.4mmol)を秤取り、100mlのメタ

ノールを加えて均一溶液とした。これに室温でテトラキス[トリス(ジメチルアミノ)ホスフォラニリデンアミノ]ホスフォニウムクロリド18.9g(24.4mmol)を加えて1時間反応させた。減圧下でメタノールを留去して、残物に100mlのTHFを加えて不溶物を濾過した後、濾液を濃縮乾固して固体を得た。これをヘキサン50mlで洗浄し、減圧乾燥して、目的の活性水素化合物のホスファゼニム塩である、酢酸のテトラキス[トリス(ジメチルアミノ)ホスフォラニリデンアミノ]ホスフォニウム塩を得た。収率は99%であった。DMSO-d₆溶液の¹H-NMRを図9に示す。また元素分析値はC 38.56, H 9.91, N 28.19, P 19.00(理論値 C 39.09, H 9.46, N 28.05, P 19.39)であった。

【0092】実施例6

N,N'-ジメチルエチレンジアミンのモノ{テトラキス[トリス(ジメチルアミノ)ホスフォラニリデンアミノ]ホスフォニウム}塩: [(Me₂N)₃P=N]₄P⁺(MeNHCH₂CH₂NMe)⁻の合成

100mlのシュレンク管にN,N'-ジメチルエチレンジアミン0.4g(5.0mmol)を秤取り、さらに10mlのTHFを加えた。これに1.0Mのn-ブチルリチウムのヘキサン溶液5.0ml(n-ブチルリチウムとして5.0mmol)を0℃で加え、同温度で10分間攪拌した後、さらに室温で30分間攪拌した。これを-50℃に冷却し、テトラキス[トリス(ジメチルアミノ)ホスフォラニリデンアミノ]ホスフォニウムクロリド3.9g(5.0mmol)を30mlのTHFに溶解させた溶液を加えた。同温度で5分間攪拌した後、30分かけて室温に戻し、減圧下で溶媒を留去した。残物に50mlのトルエンを加えて不溶物を濾過し、濾液を濃縮乾固して、目的の活性水素化合物のホスファゼニム塩である、N,N'-ジメチルエチレンジアミンのモノ{テトラキス[トリス(ジメチルアミノ)ホスフォラニリデンアミノ]ホスフォニウム}塩を固体として得た。収率は97%であった。THF-d₈溶液の¹H-NMRを図10に示す。元素分析値はC 40.79, H 10.45, N 30.41, P 18.23(理論値 C 40.67, H 10.12, N 30.49, P 18.73)であった。

【0093】実施例7

ピペラジンのモノ{テトラキス[トリス(ジメチルアミノ)ホスフォラニリデンアミノ]ホスフォニウム}塩: [(Me₂N)₃P=N]₄P⁺(C₄H₉N₂)⁻の合成

実施例6におけるN,N'-ジメチルエチレンジアミンの代わりにピペラジンを用いた以外は実施例6と全く同様に行って、目的の活性水素化合物のホスファゼニム塩である、ピペラジンのモノ{テトラキス[トリス(ジメチルアミノ)ホスフォラニリデンアミノ]ホスフォニウム}塩を固体として得た。。収率は98%であった。THF-d₈溶液の¹H-NMRおよび¹³C-NMRを図

11および図12に示す。元素分析値はC 41.02, H 9.5
6, N 30.11, P 18.97(理論値 C40.77, H 9.90, N 30.
56, P 18.77)であった。

【0094】実施例8

ピペリジンのテトラキス[トリス(ジメチルアミノ)ホスフォラニリデンアミノ]ホスフォニウム塩: [(Me₂N)₃P=N]₄P⁺(C₅H₁₀N)]⁻の合成
実施例6におけるN,N'-ジメチルエチレンジアミンの代わりにピペリジンを用いた以外は実施例6と全く同様に行って、目的の活性水素化合物のホスファゼニウム塩である、ピペリジンのテトラキス[トリス(ジメチルアミノ)ホスフォラニリデンアミノ]ホスフォニウム塩を得た。収率は97%であった。THF-d₈溶液の¹H-NMRを図13に示す。元素分析値はC 42.55, H 10.01, N 28.45, P 19.21(理論値 C 42.27, H 10.03, N 28.90, P 18.80)であった。

【0095】実施例9

ジエチルアミノトリス[トリス(ジエチルアミノ)ホスフォラニリデンアミノ]ホスフォニウムテトラフルオロボレート: (Et₂N)₃[Et₂N₃P=N]₃P⁺B₄F₁₀⁻(Et₂Nはエチル基を表す。以下同様)の合成
温度計、滴下ロートを取り付けた300mLの3口フラスコに五塩化りん3.2g(15.1mmol)を秤取り、100mLの塩化メチレンを加えて懸濁液とした。これを-70℃に冷却し、20mLの塩化メチレンにジエチルアミン1.1g(15.1mmol)およびトリエチルアミン1.8g(18.2mmol)を溶解させた溶液を1時間かけて滴下した。同温度で30分間攪拌した後、トリス(ジエチルアミノ)ホスファゼン{(Et₂N)₃P=N} 35.7g(0.1mol)を加えて、約30分間かけて室温まで戻した。減圧下で溶媒を留去して、残分に10mLのアセトニトリルを加え混合した後、濃縮乾固した。この共沸操作をさらに2回繰り返した後、残物を110℃で24時間加熱し反応させた。これを室温まで冷却した後、これに30mLのTHFを加え混合し、トリクロロエタン4.5g(33.7mmol)を0℃で加えて2時間攪拌した。溶媒を減圧下で留去して、残物に150mLの70%モノエチルアミン水溶液を加えて均一溶液にした。これに5mLの水にテトラフルオロほう酸ナトリウム2.0g(18.2mmol)を溶解させた水溶液を加え、さらに150mLの水を加え室温で24時間放置して、生成した結晶を濾過し、その結晶を35%モノエチルアミン水溶液20mLで2回洗浄した。減圧乾燥して結晶を14.7g得た。さらにこれを10mLのTHFに懸濁させて濾過し、濾液を濃縮乾固して0.90gの無色の結晶を得た。これを水-メタノールから再結晶して、ホスファゼニウム塩であるジエチルアミノトリス[トリス(ジエチルアミノ)ホスフォラニリデンアミノ]ホスフォニウムテトラフルオロボレートを500mg得た。収率は4%であった。

CDCl₃溶液の¹H-NMRの化学シフトは0.9~1.5(m, 6OH), 2.8~3.6(m, 4OH)であり(図14)、また元素分析値はC 58.81, H 12.21, N 21.85, P 15.54(理論値 C 58.12, H 12.19, N 22.03, P 14.99)であった。

【0096】ノルマルーオクタノールのジエチルアミノトリス[トリス(ジエチルアミノ)ホスフォラニリデンアミノ]ホスフォニウム塩: (Et₂N)₃[Et₂N₃P=N]₃P⁺(ノルマルーオクタノール-C₈H₁₇O)⁻の合成

実施例1におけるテトラキス[トリス(ジメチルアミノ)ホスフォラニリデンアミノ]ホスフォニウムクロリドの代わりに上記の方法で合成したジエチルアミノトリス[トリス(ジエチルアミノ)ホスフォラニリデンアミノ]ホスフォニウムテトラフルオロボレートを用い、メタノールの代わりにノルマルーオクタノールを使用して、1/10の反応スケールにした以外は実施例1と同様に行って、目的の活性水素化合物のホスファゼニウム塩である、ノルマルーオクタノールのモノ{ジエチルアミノトリス[トリス(ジエチルアミノ)ホスフォラニリデンアミノ]ホスフォニウム}塩を得た。収率は92%であった。DMSO-d₆溶液の¹H-NMRを図15に示す。また元素分析値はC 56.81, H 11.98, N 17.12, P 12.61(理論値 C 56.72, H 11.60, N 17.91, P 12.19)であった。

【0097】実施例10

ビス(ジエチルアミノ)ビス[トリス(ジエチルアミノ)ホスフォラニリデンアミノ]ホスフォニウムテトラフルオロボレート: (Et₂N)₂[Et₂N₃P=N]₂P⁺B₄F₁₀⁻の合成
温度計、滴下ロートを取り付けた300mLの3口フラスコに五塩化りん3.4g(16.6mmol)を秤取り、100mLの塩化メチレンを加えて懸濁液とした。これを-70℃に冷却し、20mLの塩化メチレンにジエチルアミン2.4g(33.1mmol)およびトリエチルアミン4.0g(40mmol)を溶解させた溶液を1時間かけて滴下した。同温度で30分間攪拌を続けた後、トリス(ジエチルアミノ)ホスファゼンを34.8g(0.1mol)加えて、約30分間かけて室温まで戻した。減圧下で溶媒を留去して、残分に10mLのアセトニトリルを加え混合した後、濃縮乾固した。この操作をさらに2回繰り返した後、残物を110℃で24時間加熱した。これを室温まで冷却した後、これに30mLのTHFを加え混合し、トリクロロエタン4.5g(33.7mmol)を0℃で加えて2時間攪拌した。溶媒を減圧下で留去して、残物に150mLの70%モノエチルアミン水溶液を加えて均一溶液にした。これに5mLの水にテトラフルオロほう酸ナトリウム2.2g(20mmol)を溶解させた水溶液を加え、さらに150mLの水を加え室温で24時間放置して、生成した結晶を濾過し、その結晶を20mLの35%モノエチル

アミン水溶液で2回洗浄した。減圧乾燥して結晶を12.5 g 得た。さらにこれを10 mlのTHFに懸濁させて濾過し、濾液を濃縮乾固して1.2 g の無色の結晶を得た。これを水-メタノールから再結晶してホスファゼニウム塩であるビス(ジエチルアミノ)ビス[トリス(ジエチルアミノ)ホスフォラニリデンアミノ]ホスフォニウムテトラフルオロボレートを650 mg 得た。収率は5%であった。CDCl₃溶液の¹H-NMRの化学シフトは0.9-1.5(m, 48 H), 2.8-3.6(m, 32 H)であり(図16)、元素分析値はC 48.6, H 11.02, N 17.65, P 11.53(理論値 C 48.98, H 10.28, N 17.85, P 11.84)であった。

【0098】プロピレングリコールのモノ(ビス(ジエチルアミノ)ビス[トリス(ジエチルアミノ)ホスフォラニリデンアミノ]ホスフォニウム)塩: (Et₂N)₂[(Et₂N)₃P=N]₂P⁺[HOCH₂CH(C_H₃)O]⁻の合成

実施例1に用いたテトラキス[トリス(ジメチルアミノ)ホスフォラニリデンアミノ]ホスフォニウムクロリドの代わりに上記の方法で合成したビス(ジエチルアミノ)ビス[トリス(ジエチルアミノ)ホスフォラニリデンアミノ]ホスフォニウムテトラフルオロボレートを用い、メタノールの代わりにプロピレングリコールを使用して、1/10の反応スケールにした以外は実施例1と同様に行って、目的の活性水素化合物のホスファゼニウム塩である、プロピレングリコールのモノ(ビス(ジエチルアミノ)ビス[トリス(ジエチルアミノ)ホスフォラニリデンアミノ]ホスフォニウム)塩を得た。収率は87%であった。DMSO-d₆溶液の¹H-NMRの化学シフトを図17に示す。また元素分析値はC 54.78, H 11.01, N 17.59, P 12.51(理論値 C 54.38, H 11.34, N 18.12, P 12.02)であった。

【0099】実施例11

メタノールのトリス(ジメチルアミノ)ホスフォラニリデンアミノホスフォニウム塩: (Me₂N)₃[(Me₂)₃P=N]₂P⁺(MeO)⁻の合成

実施例1におけるテトラキス[トリス(ジメチルアミノ)ホスフォラニリデンアミノ]ホスフォニウムクロリドの代わりに、ラインハルド・シュベジンガー他、「アンゲバンテ ヒミカ インターナショナル エディションイングリッシュ」31巻 850頁 1992年(Reinhard Schwesinger, et al. Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1992, 31, 850)に記載された方法により合成したトリス(ジメチルアミノ)トリス(ジメチルアミノ)ホスフォラニリデンアミノホスフォニウムテトラフルオロボレート{ (Me₂N)₃[(Me₂)₃P=N]₂P⁺B⁻F₄} を用いた以外は実施例1と同様に行って、目的の活性水素化合物のホスファゼニウム塩である、メタノールのトリス(ジメチルアミノ)トリス(ジメチルアミノ)ホスフォラニリデンアミノホスフォニウム塩を無色

の結晶として3.3 g 得た。収率は89%であった。融点は266~267°C(分解を伴う)であり、DMSO-d₆溶液の¹H-NMRの化学シフトは2.5~2.8(m, 36 H), 3.18(s, 3 H)であった(図18)。また元素分析値はC 42.51, H 10.21, N 25.80, P 16.12(理論値 C 42.03, H 10.58, N 26.40, P 16.68)であった。

【0100】実施例12~17

各種活性水素化合物のトリス(ジメチルアミノ)トリス(ジメチルアミノ)ホスフォラニリデンアミノホスフォニウム塩の合成

実施例1におけるテトラキス[トリス(ジメチルアミノ)ホスフォラニリデンアミノ]ホスフォニウムクロリドの代わりにトリス(ジメチルアミノ)トリス(ジメチルアミノ)ホスフォラニリデンアミノホスフォニウムテトラフルオロボレートを用い、メタノールの代わりに表1に示した各種の活性水素化合物を用いた以外は実施例1と同様にした。ただし実施例16においては、水素化ナトリウムとトリス(ジメチルアミノ)トリス(ジメチルアミノ)ホスフォラニリデンアミノホスフォニウムテトラフルオロボレートがそれぞれ2倍量使われている。結果を表1に示す。

【0101】実施例18~23

実施例1におけるテトラキス[トリス(ジメチルアミノ)ホスフォラニリデンアミノ]ホスフォニウムクロリドと水素化ナトリウムの代わりに、表2に示す各種のホスファゼニウム塩と各種の塩基性アルカリ金属化合物を使用した以外は実施例1と同様に行って、メタノールのトリス(ジメチルアミノ)トリス(ジメチルアミノ)ホスフォラニリデンアミノホスフォニウム塩を合成した。6点とも融点265~268°C(分解を伴う)の範囲にあり、¹H-NMRは実施例1で得られたものと同等であった。結果を表2に示す。実施例18~23において使用した各種のホスファゼニウム塩は以下に示す方法によって合成した。

【0102】実施例18で使用したトリス(ジメチルアミノ)トリス(ジメチルアミノ)ホスフォラニリデンアミノホスフォニウムクロリド: (Me₂N)₃[(Me₂)₃P=N]₂P⁺C₁⁻の合成

100 mlのメタノールにC1陰イオン型のイオン交換樹脂アンバーライトIRA-400 C1型(オルガノ社製)15.75 gを懸濁させ、これにトリス(ジメチルアミノ)トリス(ジメチルアミノ)ホスフォラニリデンアミノホスフォニウムテトラフルオロボレート5.0 g(11.7 mmol)を加え室温で2時間攪拌した後、樹脂を濾過し、50 mlのメタノールで2回洗浄した。濾液と洗浄液を合わせた溶液を濃縮乾固してトリス(ジメチルアミノ)トリス(ジメチルアミノ)ホスフォラニリデンアミノホスフォニウムクロリドを無色の固体として4.22 g(92%)得た。

【0103】実施例19で使用したトリス(ジメチルアミノ)トリス(ジメチルアミノ)ホスフォラニリデンアミノホスフォニウムヘキサフルオロホスフェート: $(Me_2N)_3[(Me_2)_3P=N]P^+PF_6^-$ の合成
10mLの水に実施例18で調製したトリス(ジメチルアミノ)トリス(ジメチルアミノ)ホスフォラニリデンアミノホスフォニウムクロリド600mg (1.60mmol) を溶解させ、これに2mLの水にヘキサフルオロりん酸ナトリウム330mg (1.96mmol) を溶解させた水溶液を加え1時間攪拌した。生成した結晶を濾過し、5mLの水で2回洗浄して後、これを減圧乾燥してトリス(ジメチルアミノ)トリス(ジメチルアミノ)ホスフォラニリデンアミノホスフォニウムヘキサフルオロホスフェートを無色の結晶として714mg (9.2%) 得た。

【0104】実施例20で使用したトリス(ジメチルアミノ)トリス(ジメチルアミノ)ホスフォラニリデンアミノホスフォニウムパークロレート: $(Me_2N)_3[(Me_2)_3P=N]P^+ClO_4^-$ の合成
実施例19に使用したトリス(ジメチルアミノ)トリス(ジメチルアミノ)ホスフォラニリデンアミノホスフォニウムヘキサフルオロホスフェートの合成におけるヘキサフルオロりん酸ナトリウムの代わりに過塩素酸ナトリウムを用いた以外は全く同様に行ってトリス(ジメチルアミノ)トリス(ジメチルアミノ)ホスフォラニリデンアミノホスフォニウムパークロレートを無色の結晶として676mg (9.6%) 得た。

【0105】実施例21で使用したトリス(ジメチルアミノ)トリス(ジメチルアミノ)ホスフォラニリデンアミノホスフォニウムジヒドログンホスフェート: $(Me_2N)_3[(Me_2)_3P=N]P^+H_2PO_4^-$ の合成
OH陰イオン型のイオン交換樹脂アンバーライトIRA-400 OH型(オルガノ社製)を用いて、実施例18に用いたホスファゼニウム塩の調製と同様の方法で、トリス(ジメチルアミノ)トリス(ジメチルアミノ)ホスフォラニリデンアミノホスフォニウムヒドロキシドを調製した。これを572mg (1.6mmol) を含むメタノール溶液10mLに20%りん酸水溶液784mg (1.6mmol) を加え混合した後、濃縮乾固し減圧下で加熱乾燥してトリス(ジメチルアミノ)トリス(ジメチルアミノ)ホスフォラニリデンアミノホスフォニウムジヒドログンホスフェートを無色の固体として701mg (約100%) 得た。

【0106】実施例22で使用したビス{トリス(ジメチルアミノ)トリス(ジメチルアミノ)ホスフォラニリデンアミノホスフォニウム}ヒドログンホスフェート: $\{(Me_2N)_3[(Me_2)_3P=N]P^+\}_2HPO_4^{2-}$ の合成
上記のトリス(ジメチルアミノ)トリス(ジメチルアミノ)ホスフォラニリデンアミノホスフォニウムジヒドロ

ゲンホスフェートの合成におけるりん酸の使用量を1/2倍にした以外は全く同様に行ってビス{トリス(ジメチルアミノ)トリス(ジメチルアミノ)ホスフォラニリデンアミノホスフォニウム}ヒドログンホスフェートを無色の固体として621mg (約100%) 得た。

【0107】実施例23で使用したトリス{トリス(ジメチルアミノ)トリス(ジメチルアミノ)ホスフォラニリデンアミノホスフォニウム}ホスフェート: $\{(Me_2N)_3[(Me_2)_3P=N]P^+\}_3PO_4^{3-}$ の合成
上記のトリス(ジメチルアミノ)トリス(ジメチルアミノ)ホスフォラニリデンアミノホスフォニウムジヒドログンホスフェートの合成におけるりん酸の使用量を1/3倍にした以外は全く同様に行ってトリス{トリス(ジメチルアミノ)トリス(ジメチルアミノ)ホスフォラニリデンアミノホスフォニウム}ホスフェートを無色の固体として598mg (約100%) 得た。

【0108】参考例1
本発明の活性水素化合物のホスファゼニウム塩の有用性を示す例: ベンジルメチルエーテルの合成
ベンジルクロリド1.57g (10mmol) を含むベンゼン40mL溶液に0°Cで実施例1と同様にして調製したメタノールのトリス(ジメチルアミノ)トリス(ジメチルアミノ)ホスフォラニリデンアミノホスフォニウム塩5.57g (15mmol) を加えた後、室温で3時間反応させた。反応混合物に水50mLを加えて反応を停止させた。有機層を分離後、これを水20mL、飽和食塩水20mLで洗浄した後、濃縮乾固して得た液状化合物を蒸留して目的のベンジルメチルエーテルを無色の液状化合物として1.13g 得た。収率は9.3%であった。

【0109】実施例24
テトラキス[トリス(ジメチルアミノ)ホスフォラニリデンアミノ]ホスフォニウムクロリド31.02g (40mmol) を200mLの50% (重量%、以下同様) メタノールー水の混合溶媒に溶解させて、0.2Mの溶液を調製した。この溶液を140mL/時の流速で、140mLの水酸基陰イオン交換樹脂(バイエル社製、レバチットMP500)を充填したカラム(直径20mm、高さ450mm)に室温で流通し、さらに450mLの50%メタノールー水の混合溶媒を同流速で流通した。流出液を濃縮した後、80°C、1mmHgで乾固した。これをTHFとジエチルエーテルの1:15の混合溶媒から再結晶してテトラキス[トリス(ジメチルアミノ)ホスフォラニリデンアミノ]ホスフォニウムヒドロキシド $\{[(Me_2N)_3P=N]_4P^+OH^- \}$ 28.76g を無色の結晶として得た。収率は9.5%であった。融点は300°C以上であり、DMSO-d₆溶液中の³¹P-NMRを図25に示す。またTMSを内部標準とした¹H-NMRの化学シフトは2.59(d, J=9.9Hz, 72H) ppmであった(図26)。

元素分析値はC 38.28, H 9.82, N 29.43, P 19.94 (理論値 C 38.09, H 9.72, N 29.61, P 20.46) であった。

【0110】比較例1

実施例24におけるテトラキス [トリス (ジメチルアミノ) ホスフォラニリデンアミノ] ホスフォニウムクロリド 31.02 g (40 mmol) を、200 ml の水に溶解させ 0.2 M の水溶液を調製しようとしたが一部不溶で残った。

【0111】比較例2

実施例24における50%メタノールー水の混合溶媒の代わりにメタノールを用いた以外は全く実施例と同様に行って無色の結晶を得たが、硝酸銀滴定およびイオン選択電極分析から、この結晶中にかなりの塩素イオンが検出された。

【0112】実施例25～28

実施例24におけるテトラキス [トリス (ジメチルアミノ) ホスフォラニリデンアミノ] ホスフォニウムクロリドのかわりに同量 (40 mmol) の表3に示すホスファゼニウムカチオンと一価の無機アニオンの塩を用い、50%メタノールー水の混合溶媒の代わりに表3に示す混合溶媒を用いた以外は全く実施例24と同様にした。得られたものは4点とも融点は300℃以上であり、¹H-NMRおよび³¹P-NMRは実施例24で得られたものと同等であった。結果を表3に示す。

【0113】実施例29

実施例24におけるテトラキス [トリス (ジメチルアミノ) ホスフォラニリデンアミノ] ホスフォニウムクロリドの代わりに同量 (40 mmol) の実施例10と同様にして合成したジメチルアミノトリス [トリス (ジメチルアミノ) ホスフォラニリデンアミノ] ホスフォニウムテトラフルオロボレート 27.74 g を用い、再結晶を行わなかった以外は全て実施例24と同様に行って、ジメチルアミノトリス [トリス (ジメチルアミノ) ホスフォラニリデンアミノ] ホスフォニウムヒドロキシド (M_e_2N [$(M_e_2N)_3P=N$] P^+ OH^-) 24.60 g を淡黄色の油状物質として得た。収率は91%であった。DMSO-d₆溶液中の³¹P-NMRおよび¹H-NMRをそれぞれ図27および図28に示す。元素分析値はC 38.12, H 10.21, N 29.01, P 20.22 (理論値 C 38.52, H 9.86, N 29.20, P 19.86) であった。

【0114】実施例30

実施例24におけるテトラキス [トリス (ジメチルアミノ) ホスフォラニリデンアミノ] ホスフォニウムクロリドの代わりに同量 (40 mmol) のトリス (ジメチルアミノ) [トリス (ジメチルアミノ) ホスフォラニリデンアミノ] ホスフォニウムテトラフルオロボレート 17.09 g を用い、再結晶を行わなかった以外は全て実施例24と同様に行ってトリス (ジメチルアミノ) [トリス (ジメチルアミノ) ホスフォラニリデンアミノ] ホスフォニウムヒドロキシド {(M_e_2N)₃ [(M_e

N)₃P=N]} P^+ OH^- } 13.87 g を無色の油状物質として得た。収率は97%であった。DMSO-d₆溶液中の³¹P-NMRを図29に示す。またTMSを内部標準とした¹H-NMRの化学シフトは2.40～2.70 (m, 36H) ppmであった (図30)。元素分析値はC 40.71, H 10.15, N 27.04, P 17.81 (理論値 C 40.33, H 10.43, N 27.43, P 17.33) であった。

【0115】参考例2

200 ml のナスフラスコに4-クロロベンジルアルコール 5.3 g (37.0 mmol) を秤取り、80 ml の無極性溶媒であるo-キシレンを加え溶解させた後、テトラキス [トリス (ジメチルアミノ) ホスフォラニリデンアミノ] ホスフォニウムヒドロキシド 28.0 g (37.0 mmol) を加え均一溶液にした。これを80℃に昇温し1時間5mmHgに保った後、窒素で常圧に戻し室温まで冷却した。さらに50 ml のo-キシレンと4-クロロベンズアルデヒド 5.20 g (37.0 mmol) を加えて、130℃で96時間加熱した。この反応混合物を100 ml の1規定塩酸で4回洗浄し、有機層を分離し、濃縮乾固した残渣をエタノールから再結晶して4-(4-クロロベンジルオキシ)ベンズアルデヒドを無色の結晶として5.6 g 得た。単離収率は61%であった。次にポリアルキレンオキシドの製造例について述べる。

【0116】実施例31

50 ml のナスフラスコにグリセリン 460 mg (5.0 mmol) を秤り取り、これに1.0規定の水酸化カリウム水溶液 5.0 ml (5.0 mmol) を室温で加え均一溶液とした。減圧下で濃縮乾固して無色の結晶を得、さらに減圧下100℃で加熱乾燥させてグリセリンのモノカリウム塩を合成した。この塩にテトラキス [トリス (ジメチルアミノ) ホスフォラニリデンアミノ] ホスフォニウムクロリド 3.78 g (5.0 mmol) を20 ml のTHFに溶解させた溶液を加え、室温で24時間攪拌した。析出したKC1を窒素雰囲気下で濾過した後、濾液を減圧下で濃縮乾固してグリセリンのモノ {テトラキス [トリス (ジメチルアミノ) ホスフォラニリデンアミノ] ホスフォニウム} 塩、すなわち [(M_e_2N)₃P=N]₄P⁺ (Gly)⁻ (Gly⁻はグルセリンの1価のアニオンを表す。以下同様) を合成した。

【0117】温度測定管、圧力計、攪拌装置およびアルキレンオキシド導入管を装備した実容積600 ml のオートクレーブに、上記の方法で合成した活性水素化合物のホスファゼニウム塩であるグリセリンのモノ {テトラキス [トリス (ジメチルアミノ) ホスフォラニリデンアミノ] ホスフォニウム} 塩 4.05 g (5.0 mmol) を20 ml のTHFに溶解させた溶液を仕込み、さらに新たにグリセリン 20.0 g (217 mmol) を加えた。攪拌しながら昇温し減圧下でTHFを留去した。その後反応器内を乾燥窒素で置換し、100℃まで

昇温させ、プロピレンオキシドを反応時圧力3.0 kg/cm²（絶対圧、以降同様）前後を保つように間欠的に供給しながら100℃で6時間反応させた。その後内容物を室温まで冷却し、残留する未反応のプロピレンオキシドを減圧下で留去した。無色無臭の液状のポリオキシプロピレントリオール324gが得られた。水酸基価（KOHmg/gポリマー、以降同様）は115であった。

【0118】比較例3

実施例31の重合反応に用いたグリセリンのモノ（テトラキス〔トリス（ジメチルアミノ）ホスフォラニリデンアミノ〕ホスフォニウム）塩のTHF溶液は用いず、従ってTHF留去の操作を省略した以外は実施例31の重合反応と全く同様に重合反応を行った。プロピレンオキシドは全く消費されず、反応器内容物は20.1gであって、反応器に仕込んだグリセリンそのものの重量とほぼ等しく、ポリオキシプロピレントリオールは得られなかつた。

【0119】実施例32

実施例31の重合反応において新たなグリセリンは使用せず、反応時間を20時間にした以外は実施例31の重合反応と全く同様に重合反応を行つた。無色無臭の高粘度の液状ポリオキシプロピレントリオールを161gを得た。水酸基価は5.4であり、高分子量のポリマーが得られた。

【0120】実施例33

100mlのナスフラスコにグリセリン20.5g（22.2mmol）を秤り取り、これに1.0規定の水酸化カリウム水溶液5.0ml（5.0mmol）を加えて均一溶液とした後、110℃減圧下で乾燥窒素を流通させて水を除去し、過剰のグリセリン中に含まれるグリセリンのモノカリウム塩を生成させた。これにテトラキス〔トリス（ジメチルアミノ）ホスフォラニリデンアミノ〕ホスフォニウムクロリド3.78g（5.0mmol）を20mlのTHFに溶解させた溶液を加えて攪拌し、懸濁液を得た。

【0121】実施例31と同様の重合反応器に、上記の方法で得られた懸濁液を仕込み、攪拌しながら昇温し減圧下でTHFを留去した。その後反応器内を乾燥窒素で置換し、100℃まで昇温させ、プロピレンオキシドを反応時圧力3.0kg/cm²前後を保つように間欠的に供給しながら100℃で6時間反応させた。その後内容物を室温まで冷却し、残留する未反応のプロピレンオキシドを減圧下で留去した。無色無臭のポリオキシプロピレントリオール330gを得た。水酸基価は114であった。

【0122】比較例4

実施例33の前段と同様にして過剰のグリセリン中に含まれるグリセリンのモノカリウム塩を生成させた。これにテトラキス〔トリス（ジメチルアミノ）ホスフォラニ

リデンアミノ〕ホスフォニウムクロリドを加えることなく、20mlのTHFを加えて懸濁液を得た。この懸濁液を実施例33で用いた懸濁液の代わりに用いた以外は実施例33の重合反応と全く同様に重合反応を行つた。反応は極めて遅く、プロピレンオキシドは僅かに消費されただけであった。反応器内容物は23gであり、仕込んだグリセリンそのものの重量より僅かな增量に過ぎない。

【0123】実施例34～37

10 実施例33におけるグリセリンの代わりに表4に示す活性水素化合物およびその量を使用した以外は全て実施例33と同様にした。結果を実施例33の結果とともに表4に示す。

【0124】実施例38

実施例33の前段と全く同様にして、懸濁液を得た。実施例33と同様の重合反応器に、上記の方法で得られた懸濁液を仕込み、THFを留去することなく重合反応の溶媒とした。反応器内を乾燥窒素で置換し、攪拌しながら100℃まで昇温させ、プロピレンオキシドを反応時圧力3.0kg/cm²前後を保つように間欠的に供給しながら100℃で6時間反応させた。その後、残留する未反応のプロピレンオキシドおよび溶媒を減圧下で留去した。無色無臭のポリオキシプロピレントリオール390gを得た。水酸基価は97であった。

【0125】実施例39～41

実施例38ひいては実施例33におけるグリセリンの代わりに表5に示す同量（22.2mmol）の活性水素化合物を用い、THFの代わりに表5に示す同量（20.0ml）の溶媒を用いた以外は実施例8と全く同様にした。結果を、実施例38の結果とともに表5に示す。

【0126】実施例42

10 100mlのナスフラスコに、グリセリンと水酸化カリウムを開始剤とし、工業的に製造されている水酸基価16.8のポリオキシプロピレントリオール（三井東庄化学社製）を20.0g（20.0mmol）秤り取り、これに0.1規定の水酸化カリウム水溶液4.6ml（0.46mmol）を加えて攪拌し懸濁液を得た。110℃に加熱し減圧下で乾燥窒素を流通させて水を除去し、ポリオキシプロピレントリオールのモノカリウム塩を生成させた。これにテトラキス〔トリス（ジメチルアミノ）ホスフォラニリデンアミノ〕ホスフォニウムクロリド347mg（0.46mmol）を20mlのTHFに溶解させた溶液を加えて攪拌し懸濁液を得た。

40 【0127】実施例33の重合反応に用いられたグリセリンのモノカリウム塩およびテトラキス〔トリス（ジメチルアミノ）ホスフォラニリデンアミノ〕ホスフォニウムクロリドから得られたTHF懸濁液の代わりに、上記の方法で得られたポリオキシプロピレントリオールのモノカリウム塩およびテトラキス〔トリス（ジメチルアミノ）ホスフォラニリデンアミノ〕ホスフォニウムクロリ

ドから得られたTHF懸濁液を用いた以外は実施例33の重合反応と全く同様に重合反応を行った。無色無臭の液状のポリオキシプロピレントリオール231gを得た。水酸基価は15であった。

【0128】実施例43

100m1のナスフラスコにエチレンジアミン13.3g(222mmol)を秤り取り、THF20m1で希釈した後、-70℃に冷却して1.0Mのノルマルーブチルリチウムのヘキサン溶液5.0m1(5.0mmol)を加えた。同温度で10分間攪拌した後、約30分かけて室温にもどしさらに30分間攪拌を続け、エチレンジアミンのモノリチウム塩を得た。これにテトラキス[トリス(ジメチルアミノ)ホスフォラニリデンアミノ]ホスフォニウムクロリド3.78g(5.0mmol)を20m1のTHFに溶解させた溶液を加え2時間攪拌し、均一溶液を得た。

【0129】実施例33の重合反応に用いられたTHF懸濁液の代わりに、上記のエチレンジアミンのモノリチウム塩およびテトラキス[トリス(ジメチルアミノ)ホスフォラニリデンアミノ]ホスフォニウムクロリドから得られたTHF溶液を用いた以外は、実施例33の重合反応と全く同様に重合反応を行った。やや褐色味を帶びた無臭の液状のポリオキシプロピレントラオールが204g得られた。水酸基価は250であった。

【0130】実施例44～46

実施例43におけるエチレンジアミンの代わりに同量(222mmol)の表6に示す各種アミン化合物を用いた以外は実施例43と全く同様にした。結果を、実施例43の結果とともに表6に示す。

【0131】実施例47～60

実施例33におけるテトラキス[トリス(ジメチルアミノ)ホスフォラニリデンアミノ]ホスフォニウムクロリドの代わりに、同量(5.0mmol)の表7に示す各種ホスファゼニウムのクロリド塩を用いた以外は全て実施例33と同様にした。結果を表7に示す。実施例47～52で使用したホスファゼニウムのクロリド塩は実施例2、3、9および10の方法または類似の方法で合成されたものであり、実施例53～60で使用したホスファゼニウムのクロリド塩は、市販または一般的な方法で合成されたホスファゼンベースに塩化水素を反応させて合成したものである。

【0132】実施例61～73

実施例33におけるテトラキス[トリス(ジメチルアミノ)ホスフォラニリデンアミノ]ホスフォニウムクロリドの代わりに表8に示すホスファゼニウムの各種無機アニオンの塩を使用した以外は全て実施例33と同様にした。ここで使用した種々のホスファゼニウム塩は、対応するホスファゼニウムクロリド塩から常用のイオン交換法によって、あるいはホスファゼンベースもしくはホスファゼニウムヒドロキシドと各種の酸との反応により合

成したものである。結果を実施例33の結果とともに表8に示す。

【0133】実施例74～80

実施例33におけるテトラキス[トリス(ジメチルアミノ)ホスフォラニリデンアミノ]ホスフォニウムクロリドの代わりホスファゼニウム塩の種類とその量およびグリセリンのモノカリウム塩の量(ひいては、水酸化カリウムの量)を表9のように変えた以外は全て実施例33と同様にした。結果を実施例33の結果とともに表9に示す。

【0134】実施例81～86

実施例33におけるプロピレンオキシドの代わりに表10に示すアルキレンオキシドを使用し、表10に示すホスファゼニウム塩を使用した以外は全て実施例33と同様にした。その結果を表10に示す。

【0135】実施例87～89

実施例33における重合反応の反応温度と反応時圧力を表11に示すように変えた以外は全て実施例33と同様にした。その結果を実施例33の結果とともに表11に示す。

【0136】実施例90

100m1のナスフラスコにグリセリン460mg(5.0mmol)を秤取り、エーテル50m1を加えて均一溶液とした後、ドライアイス浴を使用して-70℃まで冷却した。これにアミルクロリドと金属ナトリウムから合成したアミルナトリウム987mg(10.5mmol)を-70℃で加えた後、同温度で30分間攪拌した。1時間かけて室温まで戻して、さらに1時間攪拌した。これにテトラキス[トリス(ジメチルアミノ)ホスフォラニリデンアミノ]ホスフォニウムクロリド7.56g(10.0mmol)を室温で加え、6時間攪拌した後、析出したNaClを窒素雰囲気下で濾過した。濾液を減圧下で濃縮乾固してグリセリンのビス[テトラキス[トリス(ジメチルアミノ)ホスフォラニリデンアミノ]ホスフォニウム]塩、すなわち{[(Me₂N)₃P=N]₄P⁺)₂(Gly)²⁻(Gly²⁻はグルセリンの2価のアニオンを表す。)}を合成した。

【0137】実施例31の重合に用いたホスファゼニウム塩の代わりに、上記の方法で合成した活性水素化合物のホスファゼニウム塩を7.64g(5.0mmol)用いた以外は実施例31の重合反応と全く同様にした。無色無臭の液状のポリオキシプロピレントリオールを391g得た。水酸基価は97であった。

【0138】実施例91

実施例33における水酸化カリウム水溶液の代わりに1.0Mの水酸化バリウム水溶液2.2m1(2.2mmol)を用いた以外は同様にして懸濁液を得た。これを用いて、重合反応時間を24時間に変えた以外は実施例33と全く同様にした。無色無臭の液状のポリオキシプロピレントリオール181gを得た。水酸基価は21

3であった。

【0139】実施例92

100m1のナスフラスコに、グリセリンと水酸化カリウムを開始剤として工業的に生産されている水酸基価5のポリオキシプロピレントリオール（三井東庄化学社製）を35.0g（11.4mmol）秤り取り、これに0.1Mのジノルマルーブチルマグネシウムのヘキサン溶液1.7m1（0.17mmol）を室温で加えた。これを100℃で3時間加熱攪拌した後、室温まで冷却した。これにテトラキス【トリス（ジメチルアミノ）ホスフォラニリデンアミノ】ホスフォニウムクロリド264mg（0.34mmol）を20m1のTHFに溶解させた溶液を加えて、均一溶液を得た。この溶液を実施例33の重合反応に用いた懸濁液の代わりに用い、重合反応時間を24時間に変えた以外は実施例33の重合反応と全く同様にした。無色無臭の液状のポリオキシプロピレントリオール48gを得た。水酸基価は42であった。

【0140】実施例93

50m1のナスフラスコにカリウムメトキシド0.42g（6.0mmol）を秤り取り、20m1のアセトニトリルを加えて均一溶液とした。これにテトラキス【トリス（ジメチルアミノ）ホスフォラニリデンアミノ】ホスフォニウムクロリド4.65g（6.0mmol）を室温で加え、2時間攪拌した。減圧下で溶媒を留去した後、20m1のTHFを加えて、析出したKC1を窒素雰囲気下で濾過した後、濾液を減圧下で濃縮乾固してメタノールのテトラキス【トリス（ジメチルアミノ）ホスフォラニリデンアミノ】ホスフォニウム塩を合成した。

【0141】実施例31の重合反応におけるグリセリンのモノ【テトラキス【トリス（ジメチルアミノ）ホスフォラニリデンアミノ】ホスフォニウム】塩の代わりに上記の方法で合成した活性水素化合物のホスファゼニウム塩3.85g（5.0mmol）を用い、新たなグリセリンは使用せず、反応時間を20時間にした以外は実施例31の重合反応と全く同様に重合反応を行った。無色無臭の高粘度の液状ポリオキシプロピレンモノオールを177g得た。水酸基価は1.9であり、高分子量のポリマーが得られた。

【0142】実施例94

実施例31の重合反応におけるグリセリンのモノ【テトラキス【トリス（ジメチルアミノ）ホスフォラニリデンアミノ】ホスフォニウム】塩の代わりに実施例17で合成した活性水素化合物のホスファゼニウム塩であるビペラジンのテトラキス【トリス（ジメチルアミノ）ホスフォラニリデンアミノ】ホスフォニウム塩4.12g（5.0mmol）を使用した以外は実施例31の重合反応と全く同様に重合反応を行った。無色無臭のポリオキシプロピレントリオールを261g得た。水酸基価は145であった。

【0143】実施例95

実施例24と同様にして合成したホスファゼニウム化合物であるテトラキス【トリス（ジメチルアミノ）ホスフォラニリデンアミノ】ホスフォニウムヒドロキシド{[(Me₂N)₃P=N]₄P⁺OH⁻}3.78g（5.0mmol）とグリセリン20.0g（217.4mmol）を、温度測定管、圧力計、攪拌装置およびアルキレンオキシド導入管を装備した実容積600m1のオートクレープに仕込んだ。その後反応器内を乾燥窒素で置換し、80℃に昇温して、プロピレンオキシドを反応時圧力3.0kg/cm²前後を保つように間欠的に供給しながら80℃で6時間反応させた。次いで30分間10mmHgに保った後、窒素で常圧に戻し、内容物を室温まで冷却した。無色無臭の液状のポリオキシプロピレントリオール264gを得た。水酸基価は142であった。

【0144】比較例5

テトラキス【トリス（ジメチルアミノ）ホスフォラニリデンアミノ】ホスフォニウムヒドロキシドを用いなかつた以外は実施例95の重合反応と全く同様にした。プロピレンオキシドは全く消費されず、反応器内容物は20.1gであって、反応器に仕込んだグリセリンそのものの重量とほぼ等しく、ポリオキシプロピレントリオールは得られなかつた。

【0145】実施例96

100m1のナスフラスコにテトラキス【トリス（ジメチルアミノ）ホスフォラニリデンアミノ】ホスフォニウムヒドロキシド3.78g（5.0mmol）を秤り取り、グリセリン20.0g（217.4mmol）を加えた。攪拌しながら昇温し均一混合物とした後、100℃、5mmHgに保ち乾燥窒素を流通させて副生した水を除去した。このようにして過剰のグリセリンとその中に含まれるグリセリンのホスファゼニウム塩であるグリセリンのモノ【テトラキス【トリス（ジメチルアミノ）ホスフォラニリデンアミノ】ホスフォニウム】塩{[(Me₂N)₃P=N]₄P⁺Gly⁻}との混合物を得た。

【0146】実施例95と同様の重合反応器に、上記の方法で得られた混合物を全量仕込み、反応器内を乾燥窒素で置換し80℃に昇温して、プロピレンオキシドを反応時圧力3.0kg/cm²前後を保つように間欠的に供給しながら80℃で6時間反応させた。次いで30分間10mmHgに保った後、窒素で常圧に戻し、内容物を室温まで冷却した。無色無臭のポリオキシプロピレントリオール289gを得た。水酸基価は129であった。

【0147】実施例97

実施例1と同様にして合成したホスファゼニウム化合物であるテトラキス【トリス（ジメチルアミノ）ホスフォラニリデンアミノ】ホスフォニウムメトキシド{[(Me₂N)₃P=N]₄P⁺OMe⁻}3.78g（5.0mmol）を秤り取り、グリセリン20.0g（217.4mmol）を加えた。攪拌しながら昇温し均一混合物とした後、100℃、5mmHgに保ち乾燥窒素を流通させて副生した水を除去した。このようにして過剰のグリセリンとその中に含まれるグリセリンのホスファゼニウム塩であるグリセリンのモノ【テトラキス【トリス（ジメチルアミノ）ホスフォラニリデンアミノ】ホスフォニウム】塩{[(Me₂N)₃P=N]₄P⁺Gly⁻}との混合物を得た。

$\text{Me}_2\text{N}]_3\text{P}=\text{N}]_4\text{P}^+ \text{CH}_3\text{O}^- \}$ 3. 85 g (5. 0 mmol) を、実施例 95 の重合反応に用いたテトラキス [トリス (ジメチルアミノ) ホスフォラニリデンアミノ] ホスフォニウムヒドロキシドの代わりに使用し、重合反応温度を 100°C に変更した以外は実施例 95 の重合反応と全く同様にした。無色無臭のポリオキシプロピレントリオール 324 g を得た。水酸基価は 116 であった。

【0148】実施例 98

100 ml のナスフラスコにテトラキス [トリス (ジメチルアミノ) ホスフォラニリデンアミノ] ホスフォニウムメトキシド 2. 01 g (2. 6 mmol) を秤り取り、グリセリン 20. 0 g (217. 4 mmol) を加えた。攪拌しながら昇温し均一混合物とした後、100°C、5 mmHg に保ち乾燥窒素を流通させて副生したメタノールを除去した。このようにして過剰のグリセリンとその中に含まれるグリセリンのホスファゼニウム塩であるグリセリンのモノ {テトラキス [トリス (ジメチルアミノ) ホスフォラニリデンアミノ] ホスフォニウム} 塩の混合物を得た。

【0149】実施例 95 と同様の重合反応器に、上記の方法で得られた混合物を全量仕込み、反応器内を乾燥窒素で置換して、100°C に昇温し、プロピレンオキシドを反応時圧力 3. 0 kg/cm² 前後を保つように間欠的に供給しながら 100°C で 6 時間反応させた。次いで 30 分間 10 mmHg に保った後、窒素で常圧に戻し、内容物を室温まで冷却した。無色無臭のポリオキシプロピレントリオール 267 g を得た。水酸基価は 138 であった。

【0150】実施例 99

実施例 3 と同様にして合成したホスファゼニウム化合物であるテトラキス [トリ (ピロリジン-1-イル) ホスフォラニリデンアミノ] ホスフォニウム tert-ブロトキシド { [Py₃P=N]₄P⁺ tert-C₄H₉O⁻ } 5. 63 g (5. 0 mmol) を、実施例 95 の重合反応に用いたテトラキス [トリス (ジメチルアミノ) ホスフォラニリデンアミノ] ホスフォニウムヒドロキシドの代わりに使用した以外は実施例 95 の重合反応と全く同様にした。無色無臭のポリオキシプロピレントリオール 281 g を得た。水酸基価 133 はであった。

【0151】実施例 100

300 ml のナスフラスコにテトラキス [トリス (ジメチルアミノ) ホスフォラニリデンアミノ] ホスフォニウムヒドロキシド 9. 08 g (12 mmol) を秤り取り、グリセリン 92. 0 g (1. 0 mol) を加えた。攪拌しながら昇温し均一混合物とした後、100°C、5 mmHg に保ち乾燥窒素を流通させて副生した水を除去した。このようにして過剰のグリセリンとその中に含まれるグリセリンのホスファゼニウム塩であるグリセリンのモノ {テトラキス [トリス (ジメチルアミノ) ホスフ

オラニリデンアミノ] ホスフォニウム} 塩との混合物を得た。

【0152】実施例 95 と同様の重合反応器に、上記の方法で得られた混合物 21. 92 g を仕込み、反応器内を乾燥窒素で置換して、100°C に昇温し、スチレンオキシドを反応時圧力 1. 5 kg/cm² 前後を保つように間欠的に供給しながら 100°C で 6 時間反応させた。次いで 2 時間 5 mmHg に保った後、窒素で常圧に戻し、内容物を室温まで冷却した。無色無臭のポリオキシスチレントリオール 374 g を得た。水酸基価は 99 であった。

【0153】実施例 101

ジメチルアミノ トリス [トリス (ジメチルアミノ) ホスフォラニリデンアミノ] ホスフォニウムテトラフルオロボレート { [(Me₂N)₃P=N]₃ (Me₂N) P⁺ BF₄⁻ } とカリウム tert-ブロトキシドを反応させることにより、ホスファゼニウム化合物であるジメチルアミノ トリス [トリス (ジメチルアミノ) ホスフォラニリデンアミノ] ホスフォニウム tert-ブロトキシド { [(Me₂N)₃P=N]₃ (Me₂N) P⁺ tert-BuLi } を得た。このホスファゼニウム化合物 163 mg (0. 24 mmol) を 100 ml のナスフラスコに秤り取り、これにグリセリンと水酸化カリウムを開始剤として工業的に製造されている水酸基価 168 のポリオキシプロピレントリオール (三井東圧化学社製) 20. 0 g (20. 0 mmol) を加えた。攪拌しながら昇温し均一混合物とした後、100°C、5 mmHg に保ちて乾燥窒素を流通させて副生した tert-ブロトタノールを除去した。このようにして過剰のポリオキシプロピレントリオールとその中に含まれるポリオキシプロピレントリオールのホスファゼニウム塩であるポリオキシプロピレントリオールのモノ {ジメチルアミノ トリス [トリス (ジメチルアミノ) ホスフォラニリデンアミノ] ホスフォニウム} 塩との混合物を得た。

【0154】実施例 95 と同様の重合反応器に、上記の方法で得られた混合物全量を仕込み、反応器内を乾燥窒素で置換して、100°C に昇温し、プロピレンオキシドを反応時圧力 3. 0 kg/cm² 前後を保つように間欠的に供給しながら 100°C で 6 時間反応させた。次いで 30 分間 10 mmHg に保った後、窒素で常圧に戻し、内容物を室温まで冷却した。無色無臭のポリオキシプロピレントリオール 204 g を得た。水酸基価は 18 であった。

【0155】実施例 102

実施例 95 と同様の重合反応器に、実施例 100 で得られたグリセリンとグリセリンのホスファゼニウム化合物の混合物 21. 92 g を仕込み、反応器内を乾燥窒素で置換して、80°C に昇温し、プロピレンオキシドとエチレンオキシドのモル比が 7 対 3 になるようにプロピレンオキシドとエチレンオキシドを反応時圧力 3. 0 kg/cm²

cm^2 前後を保つように間欠的に供給しながら 80°C で 6 時間反応させた。次いで 30 分間 10 mmHg に保った後、窒素で常圧に戻し、内容物を室温まで冷却した。無色無臭のランダム共重合体であるポリオキシエチレンプロピレントリオール 267 g を得た。水酸基価は 139 であった。

【0156】実施例 103

実施例 4 と同様にして合成したホスファゼニウム化合物であるテトラキス [トリス (ジメチルアミノ) ホスフォラニリデンアミノ] ホスフォニウムフェノキシド { $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}=\text{N}]_4\text{P}^+ \text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$ } 4.16 g (5.0 mmol) を、実施例 95 の重合反応に用いたテトラキス [トリス (ジメチルアミノ) ホスフォラニリデンアミノ] ホスフォニウムヒドロキシドの代わりに使用し、グリセリンの代わりに同量 (217.4 mmol) のエチレングリコール 13.5 g を使用し、重合反応温度を 100°C に変更した以外は実施例 95 の重合反応と全く同様にした。無色無臭のポリオキシプロピレンジオール 342 g を得た。水酸基価は 72 であった。

【0157】実施例 104

実施例 103 で合成したホスファゼニウム化合物 4.16 g (5.0 mmol) を、実施例 95 の重合反応に用いたテトラキス [トリス (ジメチルアミノ) ホスフォラニリデンアミノ] ホスフォニウムヒドロキシドの代わりに使用し、グリセリンの代わりに同量 (217.4 mmol) のプロピレングリコール 18.3 g を使用し、重合反応温度を 100°C に変更した以外は実施例 95 の重合反応と全く同様にした。無色無臭のポリオキシプロピレンジオール 332 g を得た。水酸基価は 74 であった。

【0158】実施例 105

テトラキス [トリス (ジメチルアミノ) ホスフォラニリデンアミノ] ホスフォニウムクロリドとナトリウム 4-メチルフェノキシドを反応させることによりホスファゼニウム化合物であるテトラキス [トリス (ジメチルアミノ) ホスフォラニリデンアミノ] ホスフォニウム 4-メチルフェノキシド { $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}=\text{N}]_4\text{P}^+ 4-\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{O}^-$ } を合成した。

【0159】このホスファゼニウム化合物 4.23 g (5.0 mmol) と 1,4-ブタンジオール 19.6 g (217.4 mmol) を、実施例 95 と同様のオートクレーブに仕込んだ。その後反応器内を乾燥窒素で置換し、110°C に昇温して、1,2-ブチレンオキシドを反応時圧力 2.5 kg/cm² 前後を保つように間欠的に供給しながら 110°C で 6 時間反応させた。次いで 30 分間 10 mmHg に保った後、窒素で常圧に戻し、内容物を室温まで冷却した。無色無臭のポリオキシ 1,2-ブチレンジオール 389 g を得た。水酸基価は 65 であった。

【0160】実施例 106

実施例 5 と同様にして合成したホスファゼニウム化合物であるテトラキス [トリス (ジメチルアミノ) ホスフォラニリデンアミノ] ホスフォニウム アセテート { $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}=\text{N}]_4\text{P}^+ \text{CH}_3\text{COO}^-$ } 3.99 g (5.0 mmol) を、実施例 95 の重合反応に用いた

テトラキス [トリス (ジメチルアミノ) ホスフォラニリデンアミノ] ホスフォニウムヒドロキシドの代わりに使用し、グリセリンの代わりに同量 (217.4 mmol) のペンタエリスリトール 29.6 g を使用し、重合反応温度を 100°C に変更した以外は実施例 95 の重合反応と全く同様にした。無色無臭のポリオキシプロピレンテトラオール 324 g を得た。水酸基価は 153 であった。

【0161】実施例 107

テトラキス [トリス (ジメチルアミノ) ホスフォラニリデンアミノ] ホスフォニウムクロリドとプロピオン酸ナトリウムを反応させることによりホスファゼニウム化合物であるテトラキス [トリス (ジメチルアミノ) ホスフォラニリデンアミノ] ホスフォニウム プロピオネート { $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}=\text{N}]_4\text{P}^+ \text{C}_2\text{H}_5\text{COO}^-$ } を合成した。

【0162】このホスファゼニウム化合物 4.06 g

(5.0 mmol) を、実施例 95 の重合反応に用いたテトラキス [トリス (ジメチルアミノ) ホスフォラニリデンアミノ] ホスフォニウムヒドロキシドの代わりに使用し、グリセリンの代わりに同量 (217.4 mmol) のグルコース 39.1 g を使用し、重合反応温度を 100°C に変更した以外は実施例 95 の重合反応と全く同様にした。無色無臭のポリオキシプロピレンベンタオール 298 g を得た。水酸基価は 237 であった。

【0163】実施例 108

ビス [トリス (ジエチルアミノ) ホスフォラニリデンアミノ] ビス (ジエチルアミノ) ホスフォニウムテトラフルオロボレート { $[(\text{Et}_2\text{N})_3\text{P}=\text{N}]_2(\text{Et}_2\text{N})_2\text{P}^+ \text{BF}_4^-$ } とナトリウムフェノキシドを反応させることにより、ホスファゼニウム化合物であるビス [トリス (ジエチルアミノ) ホスフォラニリデンアミノ] ビス (ジエチルアミノ) ホスフォニウムフェノキシド { $[(\text{Et}_2\text{N})_3\text{P}=\text{N}]_2(\text{Et}_2\text{N})_2\text{P}^+ \text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$ } を合成した。

【0164】このホスファゼニウム化合物 3.76 g

(17.4 mmol) とエチレンジアミン 13.0 g (217.4 mmol) を、実施例 95 と同様の重合反応器に仕込んだ後、反応器内を乾燥窒素で置換し 100°C まで昇温し、プロピレンオキシドを反応時圧力 3.0 kg/cm² 前後を保つように間欠的に供給しながら 100°C で 6 時間反応させた。次いで 30 分間 10 mmHg に保った後、窒素で常圧に戻し、内容物を室温まで冷却した。やや褐色味を帯びた無臭のポリオキシプロピレンテトラオール 219 g を得た。水酸基価は 240 であ

つた。

【0165】実施例109

実施例108におけるビス[トリス(ジエチルアミノ)ホスフォラニリデンアミノ]ビス(ジエチルアミノ)ホスフォニウムフェノキシドの代わりにテトラキス[トリス(ジメチルアミノ)ホスフォラニリデンアミノ]ホスフォニウムヒドロキシド3.78g(5.0mmol)を使用し、エチレンジアミンの代わりに同量(217.4mmol)のN,N'-ジメチルエチレンジアミン19.1gを使用した以外は実施例108と同様にした。やや褐色味を帯びた無臭のポリオキシプロピレンジオール318gを得た。水酸基価は78であった。

【0166】実施例110

実施例108におけるビス[トリス(ジエチルアミノ)ホスフォラニリデンアミノ]ビス(ジエチルアミノ)ホスフォニウムフェノキシドの代わりにテトラキス[トリス(ジメチルアミノ)ホスフォラニリデンアミノ]ホスフォニウムヒドロキシド3.78g(5.0mmol)を使用し、エチレンジアミンの代わりに同量(217.4mmol)のビペラジン18.7gを使用した以外は実施例108と同様にした。無色無臭のポリオキシプロピレンジオール307gを得た。水酸基価は81であった。

【0167】実施例111

実施例108におけるビス[トリス(ジエチルアミノ)ホスフォラニリデンアミノ]ビス(ジエチルアミノ)ホスフォニウムフェノキシドの代わりにテトラキス[トリス(ジメチルアミノ)ホスフォラニリデンアミノ]ホスフォニウムヒドロキシド3.78g(5.0mmol)を使用し、エチレンジアミンの代わりに同量(217.4mmol)のビペラジン18.5gを使用した以外は実施例108と同様にした。無色無臭のポリオキシプロピレンモノオール342gを得た。水酸基価は36であった。

【0168】実施例112

ホスマゼニウム化合物であるテトラキス[トリス(ジメチルアミノ)ホスフォラニリデンアミノ]ホスフォニウムヒドロキシド{[(Me₂N)₃P=N]₄P⁺OH⁻}3.78g(5.0mmol)とグリセリン20.0g(217.4mmol)を、温度測定管、圧力計、攪拌装置およびアルキレンオキシド導入管を装備した実容積600m^lのオートクレーブに仕込んだ。その後反応器内を乾燥窒素で置換し、80℃に昇温して、第1種のアルキレンオキシド化合物であるプロピレンオキシド400g(6.90mol)を反応時圧力3.0kg/cm²前後を保つように間欠的に供給しながら80℃で12時間反応させた(第1段)。次いで30分間10mmHgに保った後、乾燥窒素で常圧に戻し、内容物を室温まで冷却した。ポリオキシプロピレントリオールの分子量をさらに高めるために、その内容物を、温度測定

管、圧力計、攪拌装置およびアルキレンオキシド導入管を装備した実容積2300m^lのオートクレーブに移し、反応器内を乾燥窒素で置換し、80℃に昇温して、さらにプロピレンオキシド930g(16.03mol)を反応時圧力3.0kg/cm²前後を保つように間欠的に供給しながら80℃で24時間反応させた(第2段)。次いで30分間10mmHgに保った。その後、反応器内を乾燥窒素で常圧に戻した。このようにして2段の反応で、第1種のアルキレンオキシド化合物の重合体であるポリオキシプロピレントリオールを得た。内容物を100℃に昇温して、第2種のアルキレンオキシド化合物であるエチレンレンオキシド200g(4.55mol)を反応時圧力4.0kg/cm²前後を保つように間欠的に供給しながら100℃で12時間反応させた。無色無臭のブロック共重合体1504gを得た。水酸基価は24であった。このブロック共重合体はポリプロピレンオキシド-ポリエチレンオキシドの順にブロックを有し、ポリプロピレンオキシドとポリエチレンオキシドのブロックを約5:1の割合(モル比、以下同様)で含んだポリオキシプロピレンポリオキシエチレントリオールである。

【0169】比較例5

テトラキス[トリス(ジメチルアミノ)ホスフォラニリデンアミノ]ホスフォニウムヒドロキシドを用いず、実施例112の第1段目の重合反応と全く同様にした。プロピレンオキシドは全く消費されず、反応器内容物は20.1gであって、反応器に仕込んだグリセリンそのものの重量とほぼ等しく、ポリオキシプロピレントリオールは得られなかつた。

【0170】実施例113~116

表12に示すホスマゼン化合物および活性水素化合物をそれぞれ実施例112と同モル用い、表12に示す第1種のアルキレンオキシド化合物を同重量用いて、表12に示す温度条件下に実施例112と同様にして2段で第1種のアルキレンオキシドのポリマーを得、さらに第2種のアルキレンオキシド化合物であるエチレンオキシドの重合を実施例112と同様にした。結果を実施例112の結果とともに表12に示す。ここで使用したホスマゼニウム化合物は、それぞれ対応するホスマゼニウムクロリドとカリウムメトキシド、カリウムエトキシド、酢酸カリウムまたはナトリウムフェノキシドとを反応させて合成したものである。

【0171】実施例117

100m^lのナスフラスコにテトラキス[トリス(ジメチルアミノ)ホスフォラニリデンアミノ]ホスフォニウムヒドロキシド3.78g(5.0mmol)を秤り取り、グリセリン20.0g(217.4mmol)を加えた。攪拌しながら昇温し均一混合物とした後、100℃、5mmHgに保ち乾燥窒素を流通させて副生した水を除去した。このようにして過剰のグリセリンとその中

に含まれるグリセリンのホスファゼニウム塩であるグリセリンのモノ {テトラキス [トリス (ジメチルアミノ) ホスフォラニリデンアミノ] ホスフォニウム} 塩
 $\{[(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}=\text{N}]_4\text{P}^+ \text{Gly}^- (\text{Gly}^- \text{はグリセリンの1個の水酸基から脱プロトンしたアニオンを表す。以下同様})\}$ との混合物を得た。

【0172】この混合物の全量を、実施例112における重合反応に用いたホスファゼニウム化合物とグリセリンの代わりに仕込んだ以外は実施例112と全く同様にした。無色無臭のブロック共重合体1532gを得た。水酸基価は24であった。このブロック共重合体はポリプロピレンオキシド-ポリエチレンオキシドの順にブロックを有し、ポリプロピレンオキシドとポリエチレンオキシドのブロックを約5:1の割合で含んだポリオキシプロピレンポリオキシエチレントリオールである。

【0173】実施例113

実施例2と全く同様にしてホスファゼニウム化合物であるジメチルアミノトリス [トリス (ジメチルアミノ) ホスフォラニリデンアミノ] ホスフォニウムメトキシド
 $\{[(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}=\text{N}]_3(\text{Me}_2\text{N})\text{P}^+ \text{CH}_3\text{O}^-\}$ を得た。

【0174】200mlのナスフラスコに上記の方法で得られたホスファゼニウム化合物0.59g (0.92mmol) を秤り取り、これにグリセリンと水酸化カリウムを開始剤とするプロピレンオキシドの重合で工業的に製造されている水酸基価168のポリオキシプロピレントリオール (三井東圧化学社製) 40.0g (40.0mmol) を加えた。攪拌しながら昇温し均一混合物とした後、100℃、5mmHgに保ち乾燥窒素を流通させて副生したメタノールを除去した。このようにして過剰のポリオキシプロピレントリオールとその中に含まれるポリオキシプロピレントリオールのホスファゼニウム塩であるポリオキシプロピレントリオールのモノ {ジメチルアミノトリス [トリス (ジメチルアミノ) ホスフォラニリデンアミノ] ホスフォニウム} 塩との混合物を得た。

【0175】実施例112と同様の600mlの重合反応器に、上記の方法で得られた混合物を全量仕込み、反応器内を乾燥窒素で置換して、100℃に昇温し、プロピレンオキシド400g (6.90mol) を反応時圧力3.0kg/cm²前後を保つように間欠的に供給しながら100℃で12時間反応させた。次いで30分間10mmHgに保った後、窒素で常圧に戻し、第2種のアルキレンオキシド化合物であるエチレンレンオキシド200g (4.55mol) を反応時圧力4.0kg/cm²前後を保つように間欠的に供給しながら100℃で12時間反応させた。無色無臭のブロック共重合体549gを得た。水酸基価は68であった。このブロック共重合体はポリプロピレンオキシド-ポリエチレンオキシドの順にブロックを有し、ポリプロピレンオキシドとポリエチレンオキシドのブロックを約1.5:1の割合で含んだポリオキシプロピレンポリオキシエチレントリオールである。

【0177】比較例6

実施例119の前段と同様にして過剰のグリセリン中に含まれるグリセリンのモノカリウム塩を生成させた。これにテトラキス [トリス (ジメチルアミノ) ホスフォラニリデンアミノ] ホスフォニウムクロリドを加えることなく、20mlのTHFを加えて懸濁液を得た。この懸濁液を用いて、実施例119と同様にプロピレンオキシドの重合を行った。反応は極めて遅く、アルキレンオキシドは僅かに消費されただけであった。反応器内容物は25gであり、仕込んだグリセリンそのものの重量より僅かな增量に過ぎない。

【0178】実施例120~123

表13に示すホスファゼニウム化合物および塩基性金属化合物をそれぞれ実施例119と同モル用い、表13に

リエチレンオキシドのブロックを約2.5:1の割合で含んだポリオキシプロピレンポリオキシエチレントリオールである。

【0176】実施例119

100mlのナスフラスコにグリセリン20.0g (217.4mmol) を秤り取り、これに1.0規定の水酸化カリウム水溶液5.0ml (5.0mmol) を加えて均一溶液とした後、110℃減圧下で乾燥窒素を流通させて水を除去し、過剰のグリセリン中に含まれるグリセリンのモノカリウム塩を生成させた。これにテトラキス [トリス (ジメチルアミノ) ホスフォラニリデンアミノ] ホスフォニウムクロリド3.87g (5.0mmol) を20mlのTHF (テトラヒドロフラン、以下同様) に溶解させた溶液を加えて攪拌し、懸濁液を得た。実施例112と同様の600mlの重合反応器に、上記の方法で得られた懸濁液を仕込み、攪拌しながら昇温し減圧下でTHFを留去した。その後反応器内を乾燥窒素で置換し、80℃まで昇温させ、第1種のアルキレンオキシド化合物であるプロピレンオキシド400g (6.90mol) を反応時圧力3.0kg/cm²前後を保つように間欠的に供給しながら80℃で12時間反応させた。次いで30分間10mmHgに保った後、窒素で常圧に戻し、内容物を室温まで冷却した。ここで得られた触媒を含むポリオキシプロピレントリオールの全量を、実施例112と同様の2300mlの重合反応器に仕込み、反応器内を乾燥窒素で置換し、100℃に昇温して、第2種のアルキレンオキシド化合物であるエチレンレンオキシド200g (4.55mol) を反応時圧力4.0kg/cm²前後を保つように間欠的に供給しながら100℃で12時間反応させた。無色無臭のブロック共重合体549gを得た。水酸基価は68であった。このブロック共重合体はポリプロピレンオキシド-ポリエチレンオキシドの順にブロックを有し、ポリプロピレンオキシドとポリエチレンオキシドのブロックを約1.5:1の割合で含んだポリオキシプロピレンポリオキシエチレントリオールである。

示す第1種および第2種のアルキレンオキシド化合物をそれぞれ実施例119と同重量用い、表13に示す第1種のアルキレンオキシド化合物の重合温度条件下に、実施例119と同様にした。結果を実施例119の結果とともに表13に示す。実施例121および実施例122に用いたホスファゼニウム化合物は、それぞれ対応するホスファゼニウムクロリドとテトラフルオロほう酸ナトリウムおよび過塩素酸ナトリウムとの反応で、また実施例12に用いたホスファゼニウム化合物は、1-tert-ブチル-4, 4, 6, 6, 6-ペンタ(ピロリジン-1-イル)-2, 2-ビス[トリ(ピロリジン-1-イル)ホスフォラニリデンアミノ]-2λ⁵, 4λ⁵, 6λ⁵-カテナトリ(ホスファゼン)と塩酸との反応により合成したものである。

【0179】実施例124

100m1のナスフラスコにN, N'-ジメチルエチレンジアミン19. 1g (217. 4mmol) を秤り取り、THF 20m1で希釈した後、-70℃に冷却して1. 0Mのノルマルーブチルリチウムのヘキサン溶液5. 0m1 (ノルマルーブチルリチウムとして5. 0mmol) を加えた。同温度で10分間攪拌した後、約30分かけて室温にもどしさる間に30分間攪拌を続け、過剰のN, N'-ジメチルエチレンジアミン中に含まれるN, N'-ジメチルエチレンジアミンのモノリチウム塩を得た。これに1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルアミノトリス[トリス(ジメチルアミノ)ホスフォラニリデンアミノ]ホスフォニウムクロリド{[(Me₂N)₃P=N]₂(tert-C₈H₁₇NH)P⁺C₁⁻}₃·63g (5. 0mmol) を20m1のTHFに溶解させた溶液を加え2時間攪拌し、均一溶液を得た。

【0180】実施例119における懸濁液の代わりに、上記の方法で得られた均一溶液を使用しプロピレンオキシドのかわりにエチレンオキシドを、エチレンオキシドの代わりにスチレンオキシドを使用した以外は、実施例119の重合反応と同様にした。無色無臭のブロック共重合体492gを得た。水酸基価は100であった。このブロック共重合体はポリエチレンオキシド-ポリスチレンオキシドの順にブロックを有し、ポリエチレンオキシドとポリスチレンオキシドのブロックを約12. 5: 1の割合で含んだポリオキシエチレンポリオキシスチレンジオールである。

【0181】実施例125

1-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)-2-ジメチルアミノ-2-トリス(ジメチルアミノ)ホスフォラニリデンアミノ-4, 4, 4-トリス(ジメチルアミノ)-2λ⁵, 4λ⁵-カテナジ(ホスファゼン){[(Me₂N)₃P=N]₂(Me₂N)P=N-tert-C₈H₁₇}と1/3当量のりん酸を反応させることにより、ホスファゼニウム化合物であるトリス{1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルアミノジメチルアミノビス

[トリス(ジメチルアミノ)ホスフォラニリデンアミノ]ホスフォニウムホスフェート{[(Me₂N)₃P=N]₂(Me₂N)(tert-C₈H₁₇NH)P⁺}₃·PO₄³⁻}を合成した。

【0182】200m1のナスフラスコに、エチレングリコールと水酸化セシウムを開始剤として製造した水酸基価112のポリオキシエチレンジオール40. 0g (40. 0mmol) を秤り取り、40m1のTHFを加えて均一溶液を得た。これに0. 10M(mol/10)のジノルマルーブチルマグネシウムのヘキサン溶液4. 60m1 (0. 46mmol) を室温で加えた。後、2時間加熱還流した。これを室温まで冷却し、上記の方法で得られたホスファゼン化合物0. 49g (0. 31mmol) を加えて懸濁液を得た。

【0183】実施例112と同様の600m1の重合反応器に、上記の方法で得られた懸濁液を仕込み、攪拌しながら昇温し減圧下でTHFを留去した。その後反応器内を乾燥窒素で置換し、80℃まで昇温させ、第1種のアルキレンオキシド化合物であるプロピレンオキシド400g (6. 90mol) を反応時圧力3. 0kg/cm²前後を保つように間欠的に供給しながら110℃で12時間反応させた。次いで30分間10mmHgに保った後、窒素で常圧に戻し、100℃に冷却して、第2種のアルキレンオキシド化合物であるエチレンレンオキシド100g (2. 27mol) を反応時圧力4. 0kg/cm²前後を保つように間欠的に供給しながら100℃で12時間反応させた。無色無臭のブロック共重合体171gを得た。水酸基価は71であった。このブロック共重合体はポリエチレンオキシド-ポリプロピレンオキシド-ポリエチレンオキシドの順にブロックを有し、ポリエチレンオキシドとポリプロレンオキシドのブロックを約1: 1の割合で含んだポリオキシエチレンポリオキシプロピレンポリオキシエチレンポリオキシエチレンジオールである。

【0184】実施例126

実施例119の前段と全く同様にして得た懸濁液を、濾過して副生塩を除き、THFで洗浄した後、濾液と洗浄液を合わせた。実施例119の重合反応における懸濁液の代わりに、上記の方法で得られた合わせた溶液を使用した以外は実施例119の重合反応と全く同様にした。無色無臭のブロック共重合体584gを得た。水酸基価は64であった。このブロック共重合体はポリプロピレンオキシド-ポリエチレンオキシドの順にブロックを有し、ポリプロピレンオキシドとポリエチレンオキシドのブロックを約1. 5: 1の割合で含んだポリオキシプロピレンポリオキシエチレントリオールである。

【0185】実施例127

実施例112の第2種のアルキレンオキシド化合物であるエチレンオキシドを重合させた後の触媒を含むポリオキシエチレンポリオキシエチレントリオール215g

を実施例112と同様の2300mlの重合反応器に仕込み、反応器内を乾燥窒素で置換して、90℃に昇温し、プロピレンオキシド195g(3.36mol)を反応時圧力3.0kg/cm²前後を保つように間欠的に供給しながら80℃で12時間反応させた。次いで30分間10mmHgに保った後、窒素で常圧に戻し、内容物を室温まで冷却した。無色無臭のブロック共重合体405gを得た。水酸基価は15であった。このブロック共重合体はポリプロピレンオキシド-ポリエチレンオキシド-ポリプロピレンオキシドの順にブロックを有し、ポリプロピレンオキシドとポリエチレンオキシドのブロックを約10:1の割合で含んだポリオキシプロピレンポリオキシエチレンポリオキシプロピレントリオールである。

【0186】実施例128

実施例127で得た触媒を含むポリオキシプロピレンポリオキシエチレンポリオキシプロピレントリオール21
表1

実施例	活性水素化合物	生成物の示性式	収率(%)	元素分析(重量%)		¹ H-NMR	
				分析値			
				理論値			
12	t-C ₄ H ₉ OH (Me ₂ N) ₃ [{(Me ₂) ₃ P=N]P ⁺ (t-C ₄ H ₉ O)-}	91	C 46.81, H 10.81, N 22.98, P 15.68 C 46.47, H 10.97, N 23.71, P 14.98	C 46.81, H 10.81, N 22.98, P 15.68 C 46.47, H 10.97, N 23.71, P 14.98	図19		
13	C ₆ H ₅ CH ₂ OH (Me ₂ N) ₃ [{(Me ₂) ₃ P=N]P ⁺ (C ₆ H ₅ CH ₂ O)-}	85	C 51.61, H 9.21, N 21.48, P 15.02 C 50.99, H 9.68, N 21.91, P 13.84	C 51.61, H 9.21, N 21.48, P 15.02 C 50.99, H 9.68, N 21.91, P 13.84	図20		
14	HOCH ₂ CH ₂ OH (Me ₂ N) ₃ [{(Me ₂) ₃ P=N]P ⁺ (HOCH ₂ CH ₂ O)-}	95	C 40.98, H 10.81, N 25.11, P 15.21 C 41.88, H 10.29, N 24.43, P 15.43	C 40.98, H 10.81, N 25.11, P 15.21 C 41.88, H 10.29, N 24.43, P 15.43	図21		
15	グリセリン (Me ₂ N) ₃ [{(Me ₂) ₃ P=N]P ⁺ Gly-}	96	C 42.01, H 10.97, N 22.15, P 15.02 C 41.75, H 10.04, N 22.73, P 14.36	C 42.01, H 10.97, N 22.15, P 15.02 C 41.75, H 10.04, N 22.73, P 14.36	図22		
16	グリセリン (Me ₂ N) ₃ [{(Me ₂) ₃ P=N]P ⁺ Gly ²⁻ -}	98	C 42.43, H 10.85, N 25.11, P 15.61 C 42.07, H 10.20, N 25.44, P 16.07	C 42.43, H 10.85, N 25.11, P 15.61 C 42.07, H 10.20, N 25.44, P 16.07	図23		
17	ホウキシプロピレントリオール(三井東圧社製MN1000) (Me ₂ N) ₃ [{(Me ₂) ₃ P=N]P ⁺ POPT-}	98	C 55.98, H 10.08, N 7.98, P 4.18 C 55.27, H 10.25, N 7.28, P 4.61	C 55.98, H 10.08, N 7.98, P 4.18 C 55.27, H 10.25, N 7.28, P 4.61	図24		

表中、Gly-、Gly²⁻-およびPOPT-は、それぞれグリセリンの1価、グリセリンの2価およびポリオキシプロピレントリオールの1価のアニオンを示す。¹H-NMR測定の溶媒は全てDMSO-d₆である。

【0188】

【表2】

2gを実施例112で使用した2300mlの重合反応器に仕込み、反応器内を乾燥窒素で置換して、100℃に昇温し、エチレンオキシド125g(2.84mol)を反応時圧力4.0kg/cm²前後を保つように間欠的に供給しながら100℃で24時間反応させた。次いで30分間10mmHgに保った後、窒素で常圧に戻し、内容物を室温まで冷却した。無色無臭のブロック共重合体328gを得た。水酸基価は10であった。このブロック共重合体はポリプロピレンオキシド-ポリエチレンオキシド-ポリプロピレンオキシドの順にブロックを有し、ポリプロピレンオキシドとポリエチレンオキシドのブロックを約1:1の割合で含んだポリオキシプロピレンポリオキシエチレンポリオキシプロピレントリオールである。

【0187】

【表1】

表2

実施例	ホスファゼニウム塩	アルカリ金属化合物	収率 (%)
1 8	(Me ₂ N) ₃ [(Me ₂ N) ₃ P=N]P ⁺ Cl ⁻	K H	8 8
1 9	(Me ₂ N) ₃ [(Me ₂ N) ₃ P=N]P ⁺ PF ₆ ⁻	N a H	9 5
2 0	(Me ₂ N) ₃ [(Me ₂ N) ₃ P=N]P ⁺ ClO ₄ ⁻	t -B u L i	9 6
2 1	(Me ₂ N) ₃ [(Me ₂ N) ₃ P=N]P ⁺ H ₂ PO ₄ ⁻	N a H	5 6
2 2	{(Me ₂ N) ₃ [(Me ₂ N) ₃ P=N]P ⁺ } ₂ HPO ₄ ²⁻	N a H	6 1
2 3	{(Me ₂ N) ₃ [(Me ₂ N) ₃ P=N]P ⁺ } ₃ PO ₄ ³⁻	N a H	8 1

【0189】

表3

実施例	ホスファゼニウムカチオン と一価の無機アニオンの塩	混合溶媒 重量%	収率
2 5	[(Me ₂ N) ₃ P=N] ₄ P ⁺ BF ₄ ⁻	アセトニトリル：水 80:20	9 3
2 6	[(Me ₂ N) ₅ P=N] ₄ P ⁺ ClO ₄ ⁻	アセトニトリル：水 80:20	9 4
2 7	[(Me ₂ N) ₅ P=N] ₄ P ⁺ PF ₆ ⁻	アセトニトリル：水 85:15	9 6
2 8	[(Me ₂ N) ₅ P=N] ₄ P ⁺ Cl ⁻	テトラヒドロフラン：水 70:30	9 4

【0190】

表4

実施例	活性水素化合物	mmol	収量 g	水酸基価
3 3	グリセリン	222	3 3 0	1 1 4
3 4	エチレングリコール	220	2 9 4	8 6
3 5	トリメチロールプロパン	220	3 5 7	1 0 6
3 6	1,4-ブタンジオール	220	2 8 9	8 8
3 7	プロピレングリコール 及び1,6-ヘキサンジオール	110	3 1 5	8 0

註： 実施例3 7では、2種類の活性水素化合物を用いた。

【0191】

表5

表5

実施例	活性水素化合物	溶媒	収量 g	水酸基価
3 8	グリセリン	T H F	3 9 0	9 7
3 9	ベンタエリスリトール	D M S O	3 8 6	1 3 2
4 0	グルコース	D M F	4 1 9	1 5 1
4 1	2-ナフトール	ベンゼン	2 6 4	4 8

註： D M S O および D M F はそれぞれジメチルスルホキシド
および N, N-ジメチルホルムアミドを表す。

【0192】

【表6】

表6

実施例	活性水素化合物	収量 g	水酸基価
4 3	エチレンジアミン	2 0 4	2 5 0
4 4	N, N'-ジメチルエチレンジアミン	2 2 7	1 1 2
4 5	ビペラジン	2 1 4	1 1 9
4 6	ビペリジン	2 0 1	6 4

【0193】

【表7】

表7

実施例	ホスファゼニウム塩	収量 g	水酸基価
4 7	(Py ₃ P=N) ₄ P ⁺ Cl ⁻	3 4 6	1 1 0
4 8	[(Me ₂ N) ₃ P=N] ₃ (Me ₂ N)P ⁺ Cl ⁻	3 2 8	1 1 6
4 9	[(Et ₂ N) ₃ P=N] ₃ (Et ₂ N)P ⁺ Cl ⁻	2 9 6	1 2 9
5 0	(Py ₃ P=N) ₂ (Py) ₂ P ⁺ Cl ⁻	1 9 1	1 9 9
5 1	[(Et ₂ N) ₃ P=N] ₂ (Et ₂ N)P ⁺ Cl ⁻	2 2 0	1 7 4
5 2	[(Me ₂ N) ₃ P=N](Me ₂ N) ₃ P ⁺ Cl ⁻	1 1 5	3 2 9
5 3	{Py[Py ₂ P=N] ₂ } [(Me ₂ N) ₃ P=N] ₂ (t-BuNH)P ⁺ Cl ⁻	3 4 0	1 1 2
5 4	(Me ₂ N[(Me ₂ N) ₂ P=N] ₂ } [(Me ₂ N) ₃ P=N] ₂ (t-OctNH)P ⁺ Cl ⁻	3 4 9	1 0 9
5 5	(Py ₃ P=N) ₃ (t-BuNH)P ⁺ Cl ⁻	3 0 5	1 2 5
5 6	[(Me ₂ N) ₃ P=N] ₃ (t-OctNH)P ⁺ Cl ⁻	3 3 9	1 1 2
5 7	[(Me ₂ N) ₃ P=N] ₃ (t-BuNH)P ⁺ Cl ⁻	3 2 8	1 1 6
5 8	[(Me ₂ N) ₃ P=N] ₂ (Me ₂ N)(t-BuNH)P ⁺ Cl ⁻	1 8 1	2 1 1
5 9	[(Me ₂ N) ₃ P=N](Me ₂ N)(EtNH)P ⁺ Cl ⁻	1 0 4	3 6 5
6 0	[(Me ₂ N) ₃ P=N](Me ₂ N)(t-BuNH)P ⁺ Cl ⁻	1 1 4	3 3 0

註：表中、n-Oct、t-Bu、t-OctおよびPyは、それぞれn-オクチル、
tert-ブチル、tert-オクチルおよびピロリジン-1-イルを表す。

【0194】

【表8】

表8

実施例	ホスファゼニウム塩	収量 g	水酸基価
3 3	$[(Me_2N)_3P=N]_4P^+ Cl^-$	3 3 0	1 1 4
6 1	$[(Me_2N)_3P=N]_4P^+ BF_4^-$	3 4 1	1 1 1
6 2	$[(Me_2N)_3P=N]_4P^+ ClO_4^-$	3 3 5	1 1 3
6 3	$[(Me_2N)_3P=N]_4P^+ PF_6^-$	3 2 1	1 1 8
6 4	$[(Me_2N)_3P=N]_4P^+ H_2PO_4^-$	3 3 8	1 1 2
6 5	$\{[(Me_2N)_3P=N]_4P^+\}_2 HPO_4^{2-}$	3 2 5	1 1 6
6 6	$\{[(Me_2N)_3P=N]_4P^+\}_5 PO_4^{3-}$	3 2 0	1 1 8
6 7	$[(Me_2N)_3P=N]_3(t-OctNH)P^+ Cl^-$	3 0 2	1 2 6
6 8	$[(Me_2N)_3P=N]_3(t-OctNH)P^+ BF_4^-$	2 9 1	1 3 0
6 9	$[(Me_2N)_3P=N]_3(t-OctNH)P^+ ClO_4^-$	2 8 5	1 3 3
7 0	$[(Me_2N)_3P=N]_3(t-OctNH)P^+ PF_6^-$	2 9 6	1 2 8
7 1	$[(Me_2N)_3P=N]_3(t-OctNH)P^+ H_2PO_4^-$	3 0 9	1 2 3
7 2	$\{[(Me_2N)_3P=N]_3(t-OctNH)P^+\}_2 HPO_4^{2-}$	3 1 1	1 2 2
7 3	$\{[(Me_2N)_3P=N]_3(t-OctNH)P^+\}_3 PO_4^{3-}$	2 8 6	1 3 3

註：表中、t-Octとあるは、tert-オクチルを表す。

【0195】

表9

【表9】

実施例	ホスファゼニウム塩	mmol	K ⁺ Gly ⁻ mmol	収量 g	水酸基価
7 4	$[(Me_2N)_3P=N]_4P^+ Cl^-$	24.9	25.0	4 2 1	9 4
3 3	$[(Me_2N)_3P=N]_4P^+ Cl^-$	5.0	5.0	3 3 0	1 1 4
7 5	$[(Me_2N)_3P=N]_4P^+ Cl^-$	2.5	2.5	2 9 6	1 2 7
7 6	$[(Me_2N)_3P=N]_3(t-OctNH)P^+ Cl^-$	25.1	24.8	4 1 8	9 5
7 7	$[(Me_2N)_3P=N]_3(t-OctNH)P^+ Cl^-$	7.5	5.0	2 9 5	1 3 0
7 8	$[(Me_2N)_3P=N]_3(t-OctNH)P^+ Cl^-$	5.0	5.0	3 0 2	1 2 6
7 9	$[(Me_2N)_3P=N]_3(t-OctNH)P^+ Cl^-$	3.5	5.0	2 9 1	1 3 0
8 0	$[(Me_2N)_3P=N]_3(t-OctNH)P^+ Cl^-$	2.5	2.5	2 7 7	1 3 6

註：表中、K⁺Gly⁻ はグリセリンのモノカリウム塩を示し、t-Octはtert-オクチルを表す。

【0196】

表10

【表10】

実施例	ホスファゼニウム塩	アルキレンオキシド	収量 g	水酸基価
8 1	$[(Me_2N)_3P=N]_4P^+ Cl^-$	エチレンオキシド	4 1 4	9 1
8 2	$[(Me_2N)_3P=N]_4P^+ Cl^-$	スチレンオキシド	3 9 8	9 5
8 3	$[(Me_2N)_3P=N]_4P^+ Cl^-$	1,2-ブチレンオキシド	3 1 0	1 2 2
8 4	$[(Me_2N)_3P=N]_3(t-OctNH)P^+ Cl^-$	エチレンオキシド	3 9 1	9 7
8 5	$[(Me_2N)_3P=N]_3(t-OctNH)P^+ Cl^-$	スチレンオキシド	4 1 1	9 2
8 6	$[(Me_2N)_3P=N]_3(t-OctNH)P^+ Cl^-$	2,3-ブチレンオキシド	2 9 6	1 2 9

註：表中、t-Octはtert-オクチルを表す。

【0197】

【表11】

表11

実施例	圧力Kg/cm ²	温度℃	収量g	水酸基価
3 3	3	100	330	114
8 7	8	100	375	101
8 8	3	110	411	92
8 9	3	80	260	146

【0198】

表12

10 【表12】

実施例	ホスファゼニウム化合物	活性水素化合物	第1種のアルキン	第1種のアルキンオキシド	共重合物	
			オキシド化合物	化合物の重合温度、℃	収量g	水酸基価
112	$[(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}=\text{O}]_4\text{P}^+ \text{OH}^-$	グリセリン	プロピレンオキシド	80	1504	24
113	$[(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}=\text{O}]_3(\text{Me}_2\text{N})\text{P}^+ \text{EtO}^-$	エチレングリコール	プロピレンオキシド	80	1386	18
114	$[(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}=\text{O}]_2(\text{Me}_2\text{N})_2\text{P}^+ \text{EtO}^-$	プロビレングリコール	プロピレンオキシド	110	910	29
115	$[(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}=\text{O}]_4\text{P}^+ \text{CH}_3\text{COO}^-$	グルコース	ブチレンオキシド	80	1320	52
116	$[(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}=\text{O}]_3(\text{Me}_2\text{N})\text{P}^+ \text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$	ベンタエリスリトール	ステレンオキシド	80	1222	40

註: 表中、 Me および Et は、それぞれメチル基およびエチル基を表す。

【0199】

表13

30 【表13】

実施例	ホスファゼニウム化合物	塩基性金属化合物	第1種のアルキン	第1種のアルキンオキシド	第2種のアルキン	共重合物	
			オキシド化合物	化合物の重合温度、℃	オキシド化合物	収量g	水酸基価
119	$[(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}=\text{O}]_4\text{P}^+ \text{Cl}^-$	KOH	プロピレンオキシド	80	エチレンオキシド	549	68
120	$[(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}=\text{O}]_4\text{P}^+ \text{Cl}^-$	LiOH	プロピレンオキシド	80	エチレンオキシド	547	68
121	$[(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}=\text{O}]_3(\text{Me}_2\text{N})\text{P}^+ \text{Et}_4^-$	NaOH	プロピレンオキシド	80	エチレンオキシド	583	63
122	$[(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}=\text{O}]_2(\text{Me}_2\text{N})_2\text{P}^+ \text{ClO}_4^-$	KOH	プロピレンオキシド	110	エチレンオキシド	358	103
123	$\text{Py}[\text{Py}_2\text{P}=\text{O}]_2(\text{Py}_2\text{P}=\text{O})_2(\text{i-BuNO})\text{P}^+ \text{Cl}^- \text{Ba}(\text{OH})_2$	ブチレンオキシド	110	プロピレンオキシド	206	182	

註: 表中、 Me および Et は、それぞれメチル基およびヒドロシリル基を表す。

【0200】

50 【発明の効果】本発明によれば、化学式(1)で表され

る活性水素化合物のホスファゼニウムの塩や化学式(2)で表される水酸化ホスファゼニウムは、金属成分は含まず、様々な大きさのカチオンが用意でき、有機溶媒への溶解度が高いうえ、活性水素化合物のアニオンの反応性は高められ、有機反応の反応試剤などとして極めて有用である。

【0201】また本発明の方法によれば、特別な金属成分を使用することなく、臭気も残存させないポリアルキレンオキシドを簡便に効率よく製造することができる。ホスファゼンベースは、空気中の水分などと容易に反応するため特別の注意を要するのに比べ、本発明の方法で用いるホスファゼニウム塩や化合物はより安定であり、取扱上有利である。

【図面の簡単な説明】

【図1】メタノールのテトラキス【トリス(ジメチルアミノ)ホスフォラニリデンアミノ】ホスフォニウム塩の³¹P-NMR(溶媒; DMSO-d₆)を示す図である。

【図2】メタノールのテトラキス【トリス(ジメチルアミノ)ホスフォラニリデンアミノ】ホスフォニウム塩の¹H-NMR(溶媒; DMSO-d₆)を示す図である。

【図3】ジメチルアミノトリス【トリス(ジメチルアミノ)ホスフォラニリデンアミノ】ホスフォニウムテトラフルオロボレートの³¹P-NMR(溶媒; CDCl₃)を示す図である。

【図4】ジメチルアミノトリス【トリス(ジメチルアミノ)ホスフォラニリデンアミノ】ホスフォニウムテトラフルオロボレートの¹H-NMR(溶媒; CDCl₃)を示す図である。

【図5】メタノールのジメチルアミノトリス【トリス(ジメチルアミノ)ホスフォラニリデンアミノ】ホスフォニウム塩の¹H-NMR(溶媒; DMSO-d₆)を示す図である。

【図6】テトラキス【トリ(ビロジン-1-イル)ホスフォラニリデンアミノ】ホスフォニウムテトラフルオロボレートの¹H-NMR(溶媒; CDCl₃)を示す図である。

【図7】tert-ブタノールのテトラキス【トリ(ビロジン-1-イル)ホスフォラニリデンアミノ】ホスフォニウム塩の¹H-NMR(溶媒; DMSO-d₆)を示す図である。

【図8】フェノールのテトラキス【トリス(ジメチルアミノ)ホスフォラニリデンアミノ】ホスフォニウム塩の¹H-NMR(溶媒; DMSO-d₆)を示す図である。

【図9】酢酸のテトラキス【トリス(ジメチルアミノ)ホスフォラニリデンアミノ】ホスフォニウム塩の¹H-NMR(溶媒; DMSO-d₆)を示す図である。

【図10】N,N'-ジメチルエチレンジアミンのモノ

{テトラキス【トリス(ジメチルアミノ)ホスフォラニリデンアミノ】ホスフォニウム}塩の¹H-NMR(溶媒; THF-d₈)を示す図である。

【図11】ピペラジンのモノ{テトラキス【トリス(ジメチルアミノ)ホスフォラニリデンアミノ】ホスフォニウム}塩の¹H-NMR(溶媒; THF-d₈)を示す図である。

【図12】ピペラジンのモノ{テトラキス【トリス(ジメチルアミノ)ホスフォラニリデンアミノ】ホスフォニウム}塩の¹³C-NMR(溶媒; THF-d₈)を示す図である。

【図13】ピペリジンのテトラキス【トリス(ジメチルアミノ)ホスフォラニリデンアミノ】ホスフォニウム塩の¹H-NMR(溶媒; THF-d₈)を示す図である。

【図14】ジエチルアミノトリス【トリス(ジエチルアミノ)ホスフォラニリデンアミノ】ホスフォニウムテトラフルオロボレートの¹H-NMR(溶媒; CDCl₃)を示す図である。

【図15】ノルマルーオクタノールのジエチルアミノトリス【トリス(ジエチルアミノ)ホスフォラニリデンアミノ】ホスフォニウム塩の¹H-NMR(溶媒; DMSO-d₆)を示す図である。

【図16】ビス(ジエチルアミノ)ビス【トリス(ジエチルアミノ)ホスフォラニリデンアミノ】ホスフォニウムテトラフルオロボレートの¹H-NMR(溶媒; CDCl₃)を示す図である。

【図17】プロピレングリコールのモノ{ビス(ジエチルアミノ)ビス【トリス(ジエチルアミノ)ホスフォラニリデンアミノ】ホスフォニウム}塩の¹H-NMR(溶媒; DMSO-d₆)を示す図である。

【図18】メタノールのトリス(ジメチルアミノ)トリス(ジメチルアミノ)ホスフォラニリデンアミノホスフォニウム塩の¹H-NMR(溶媒; DMSO-d₆)を示す図である。

【図19】tert-ブタノールのトリス(ジメチルアミノ)トリス(ジメチルアミノ)ホスフォラニリデンアミノホスフォニウム塩の¹H-NMR(溶媒; DMSO-d₆)を示す図である。

【図20】ベンジルアルコールのトリス(ジメチルアミノ)トリス(ジメチルアミノ)ホスフォラニリデンアミノホスフォニウム塩の¹H-NMR(溶媒; DMSO-d₆)を示す図である。

【図21】エチレングリコールのモノ{トリス(ジメチルアミノ)トリス(ジメチルアミノ)ホスフォラニリデンアミノホスフォニウム}塩の¹H-NMR(溶媒; DMSO-d₆)を示す図である。

【図22】グリセリンのモノ{トリス(ジメチルアミノ)トリス(ジメチルアミノ)ホスフォラニリデンアミノホスフォニウム}塩の¹H-NMR(溶媒; DMSO-d₆)を示す図である。

$\text{O}-\text{d}_6$ ）を示す図である。

【図23】グリセリンのジ {トリス（ジメチルアミノ）トリス（ジメチルアミノ）ホスフォラニリデンアミノホスフォニウム} 塩の $^1\text{H-NMR}$ （溶媒：DMSO-d₆）を示す図である。

【図24】ポリオキシプロピレントリオールのモノ {トリス（ジメチルアミノ）トリス（ジメチルアミノ）ホスフォラニリデンアミノホスフォニウム} 塩の $^1\text{H-NMR}$ R（溶媒：DMSO-d₆）を示す図である。

【図25】テトラキス [トリス（ジメチルアミノ）ホスフォラニリデンアミノ] ホスフォニウムヒドロキシドの $^{31}\text{P-NMR}$ （溶媒：DMSO-d₆）を示す図である。

【図26】テトラキス [トリス（ジメチルアミノ）ホスフォラニリデンアミノ] ホスフォニウムヒドロキシドの $^1\text{H-NMR}$ （溶媒：DMSO-d₆）を示す図である。

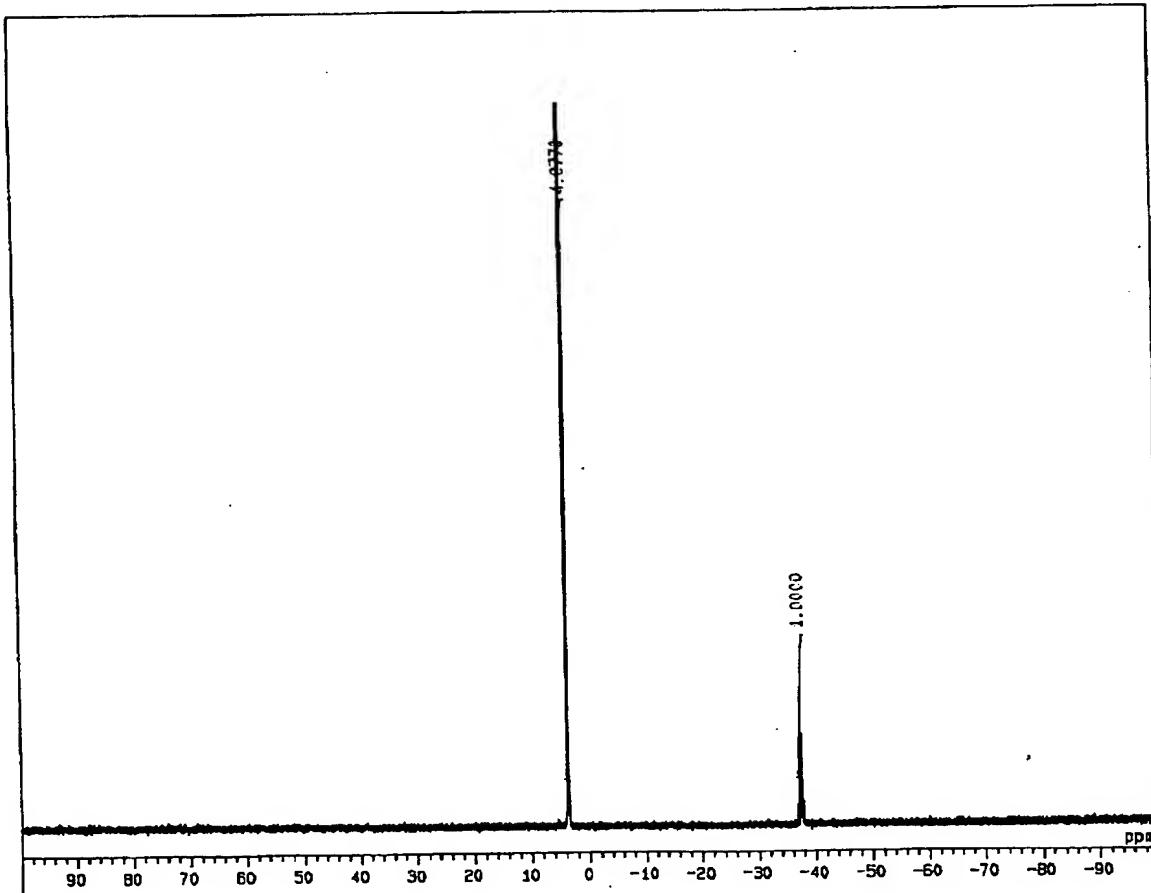
【図27】ジメチルアミノトリス [トリス（ジメチルアミノ）ホスフォラニリデンアミノ] ホスフォニウムヒドロキシドの $^{31}\text{P-NMR}$ （溶媒：DMSO-d₆）を示す図である。

【図28】ジメチルアミノトリス [トリス（ジメチルアミノ）ホスフォラニリデンアミノ] ホスフォニウムヒドロキシドの $^1\text{H-NMR}$ （溶媒：DMSO-d₆）を示す図である。

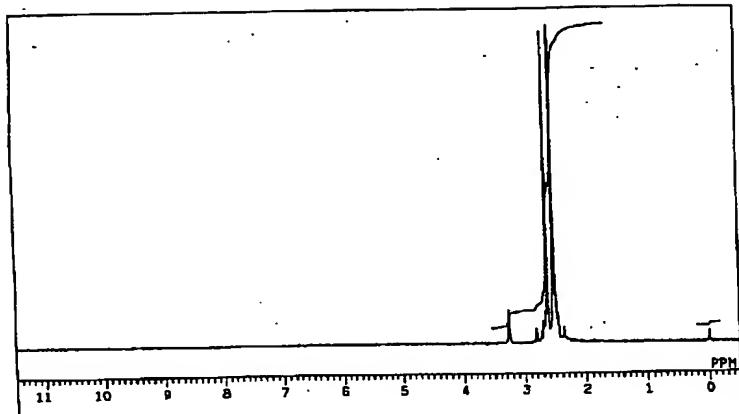
【図29】トリス（ジメチルアミノ） [トリス（ジメチルアミノ）ホスフォラニリデンアミノ] ホスフォニウムヒドロキシドの $^{31}\text{P-NMR}$ （溶媒：DMSO-d₆）を示す図である。

【図30】トリス（ジメチルアミノ） [トリス（ジメチルアミノ）ホスフォラニリデンアミノ] ホスフォニウムヒドロキシドの $^1\text{H-NMR}$ （溶媒：DMSO-d₆）を示す図である。

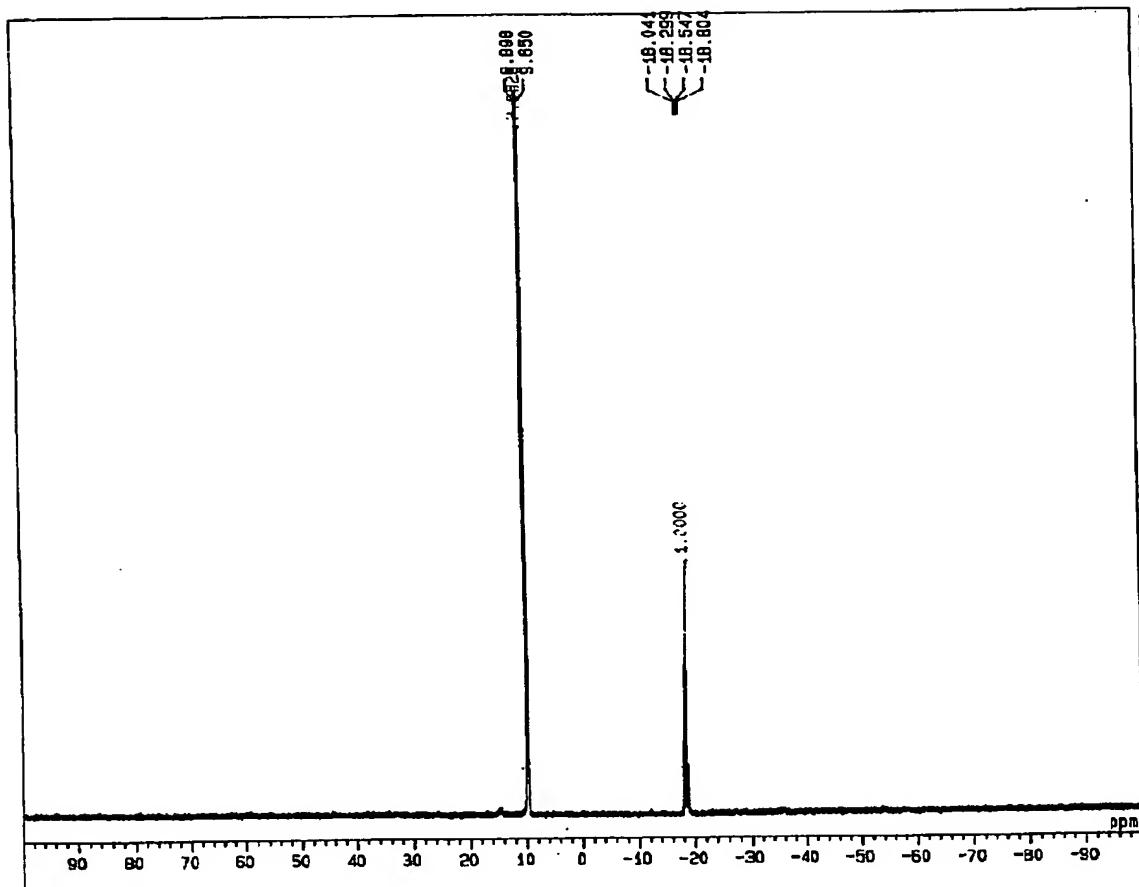
【図1】



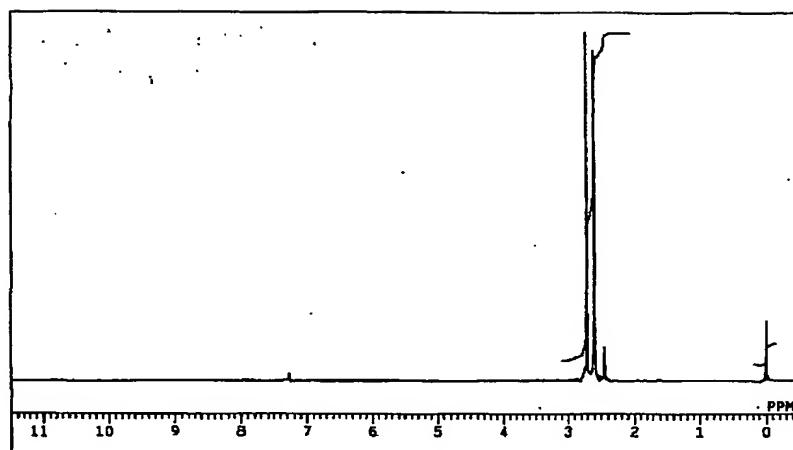
【図2】



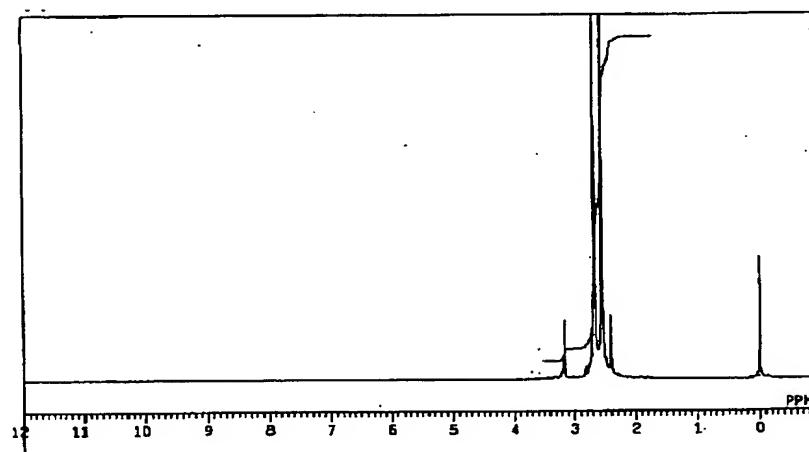
【図3】



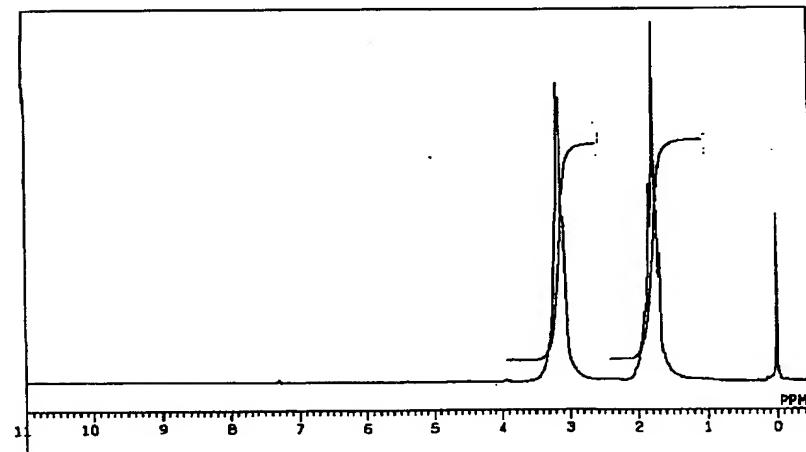
【図4】



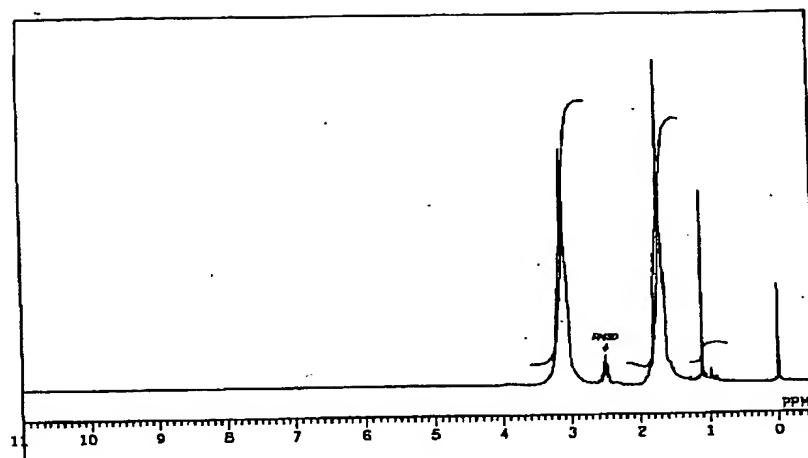
【図5】



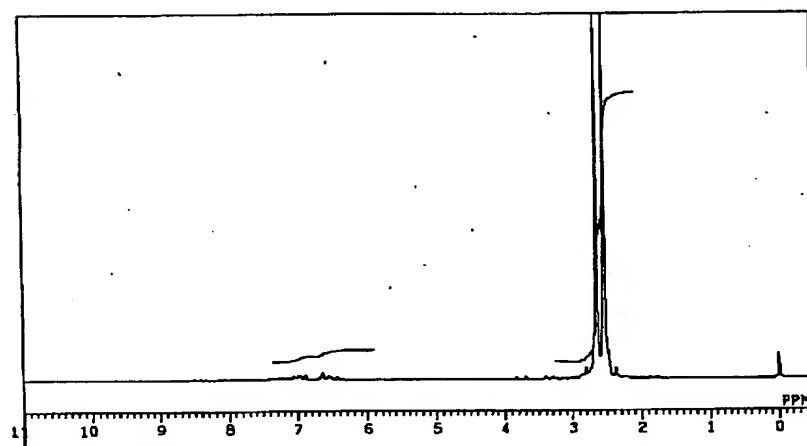
【図6】



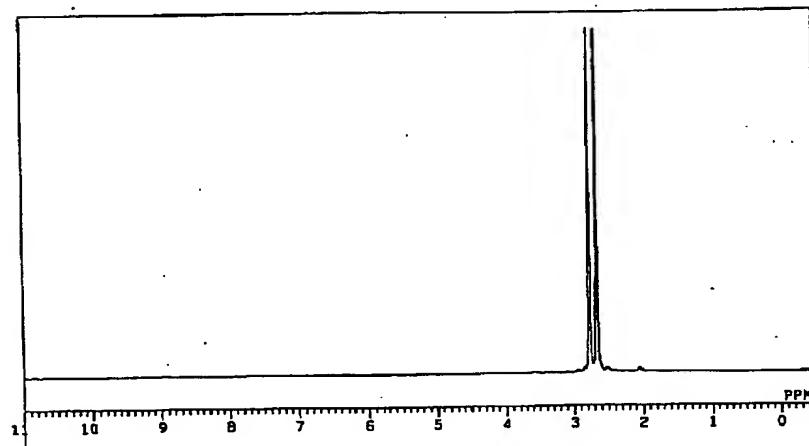
【図7】



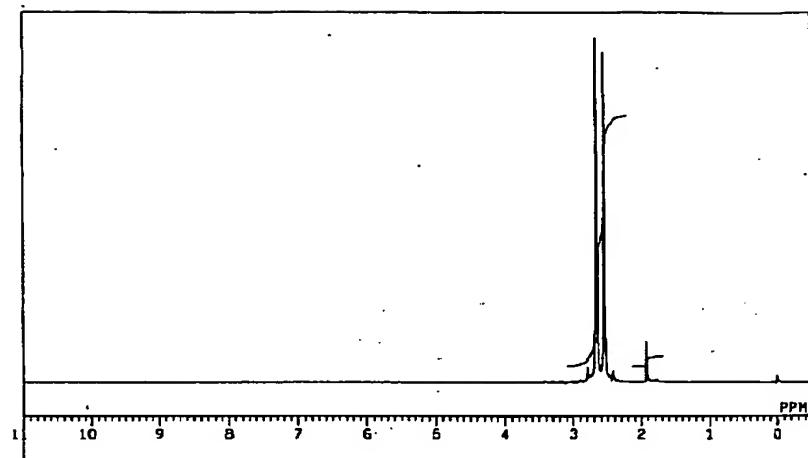
【図8】



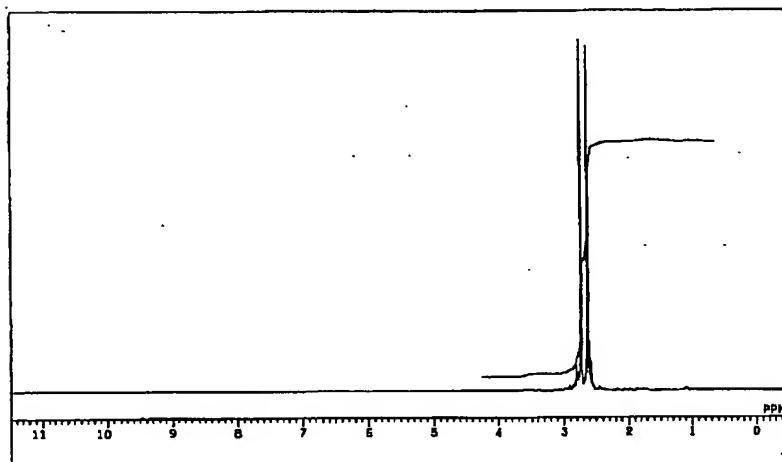
【図11】



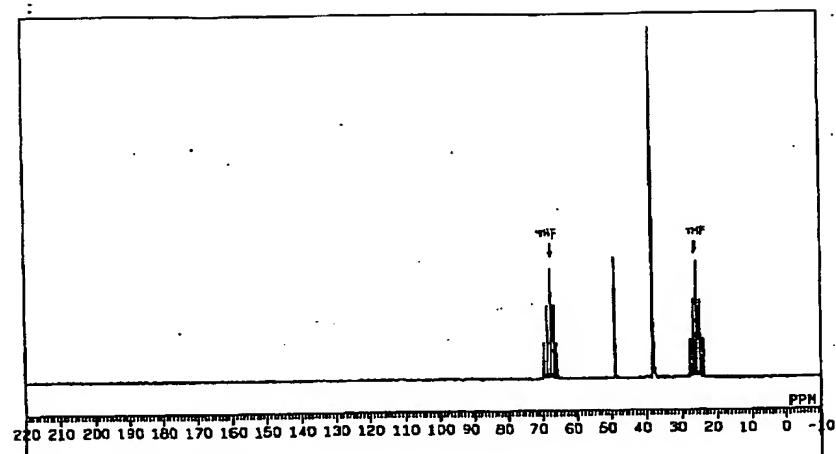
【図9】



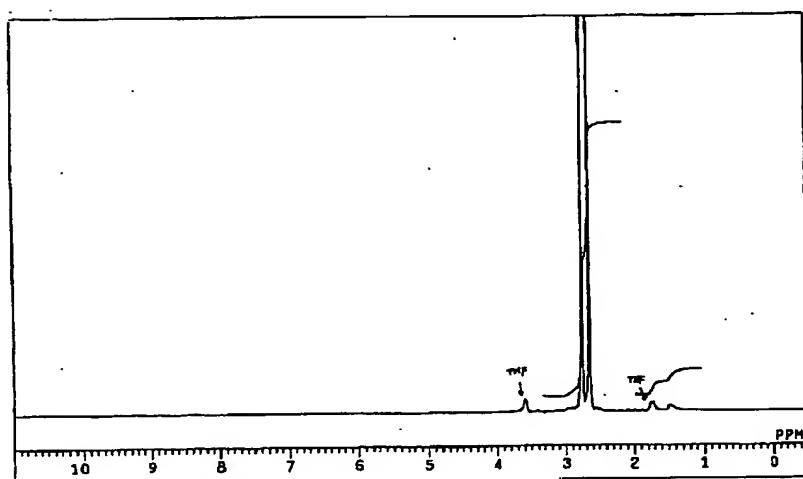
【図10】



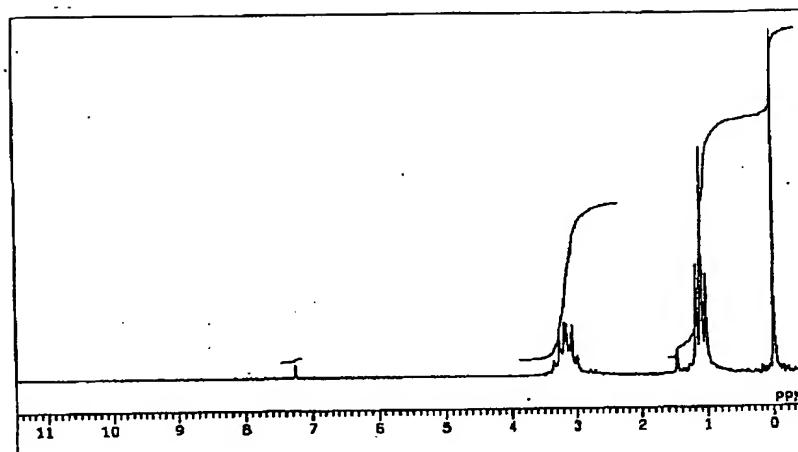
【図12】



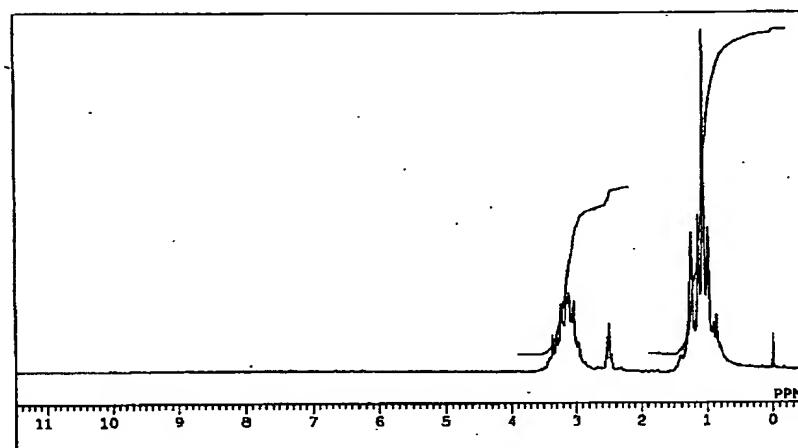
【図13】



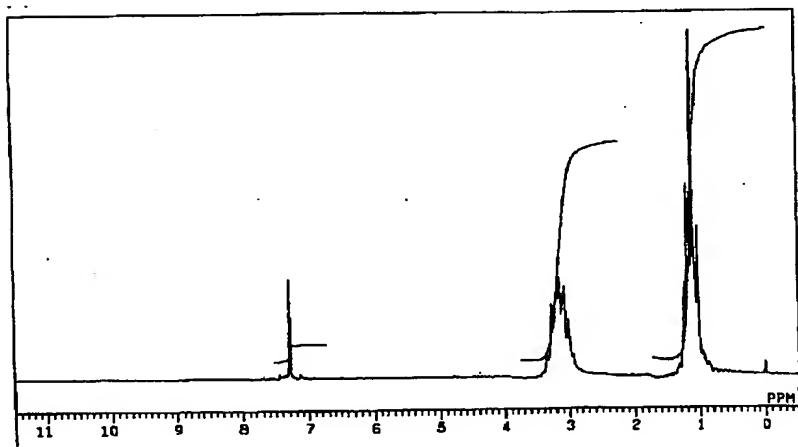
【図14】



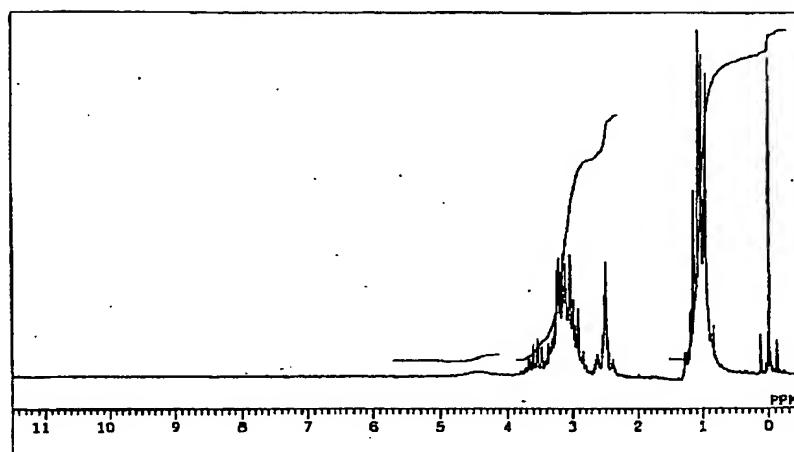
【図15】



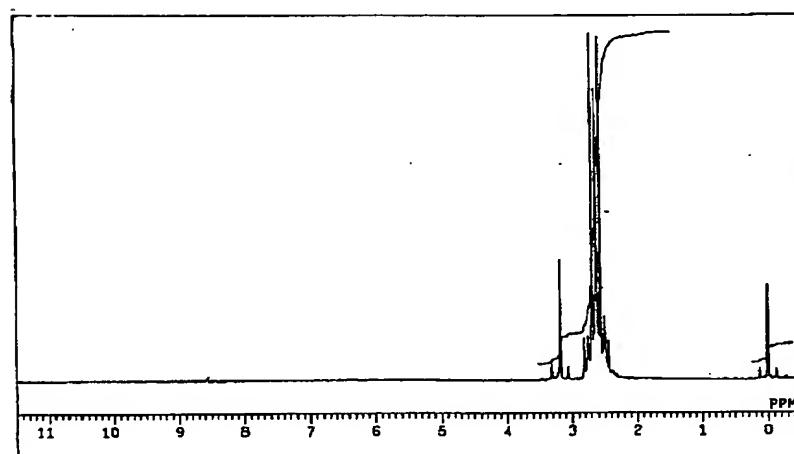
【図16】



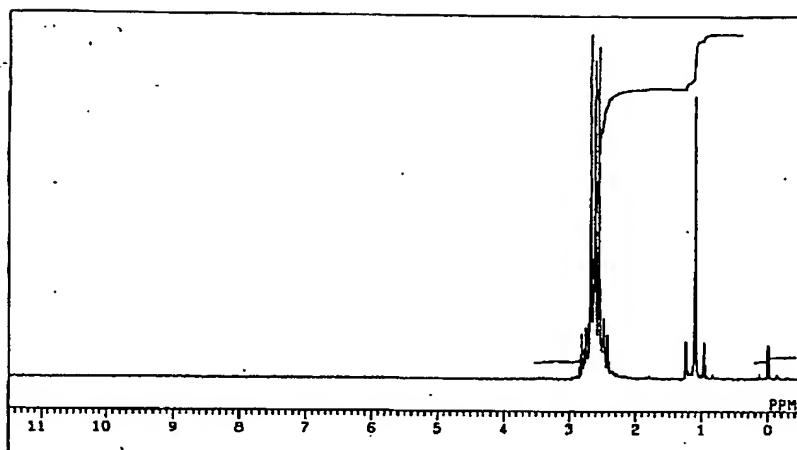
【図17】



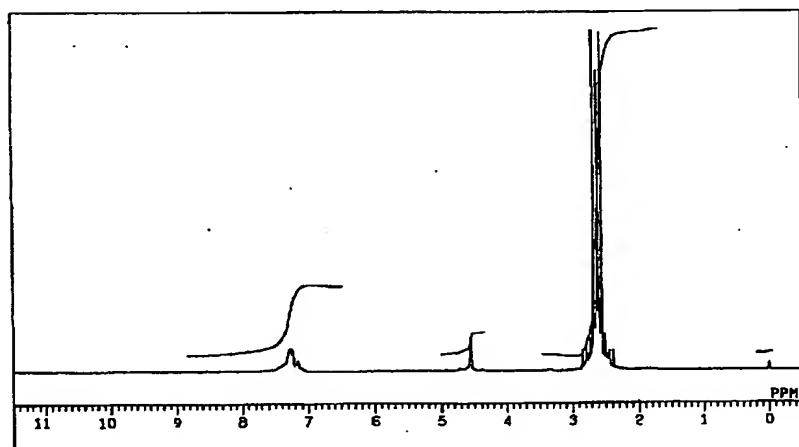
【図18】



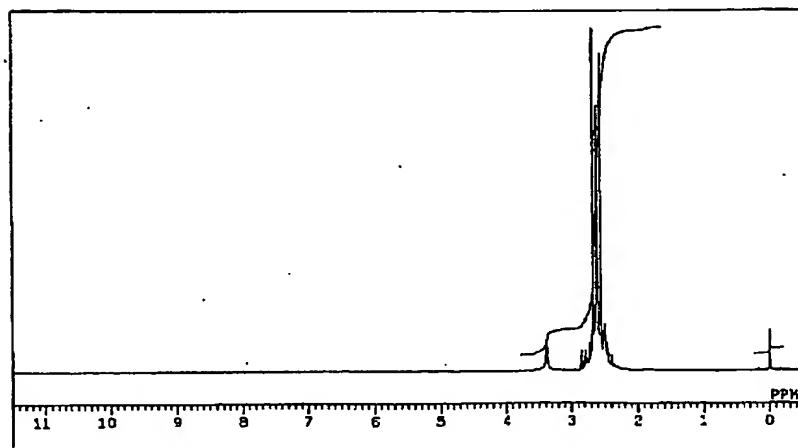
【図19】



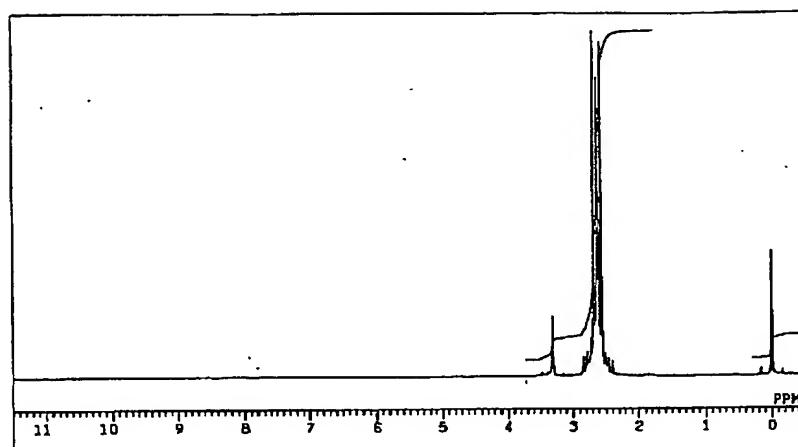
【図20】



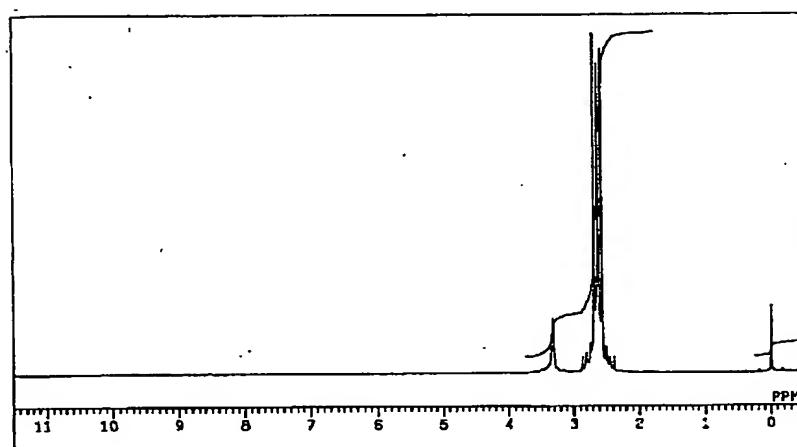
【図21】



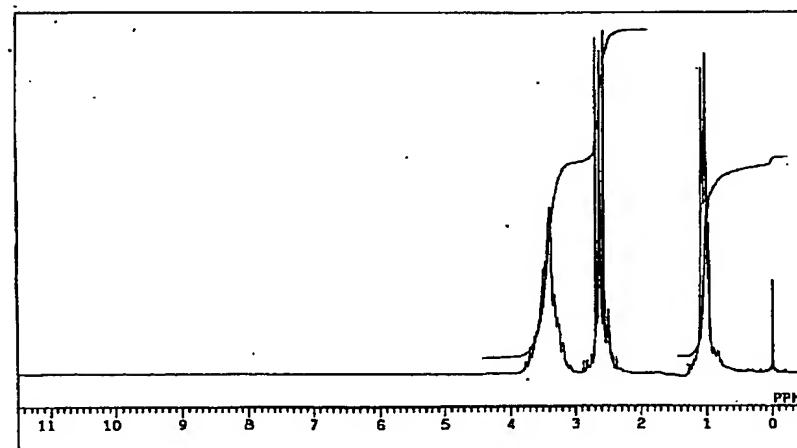
【図22】



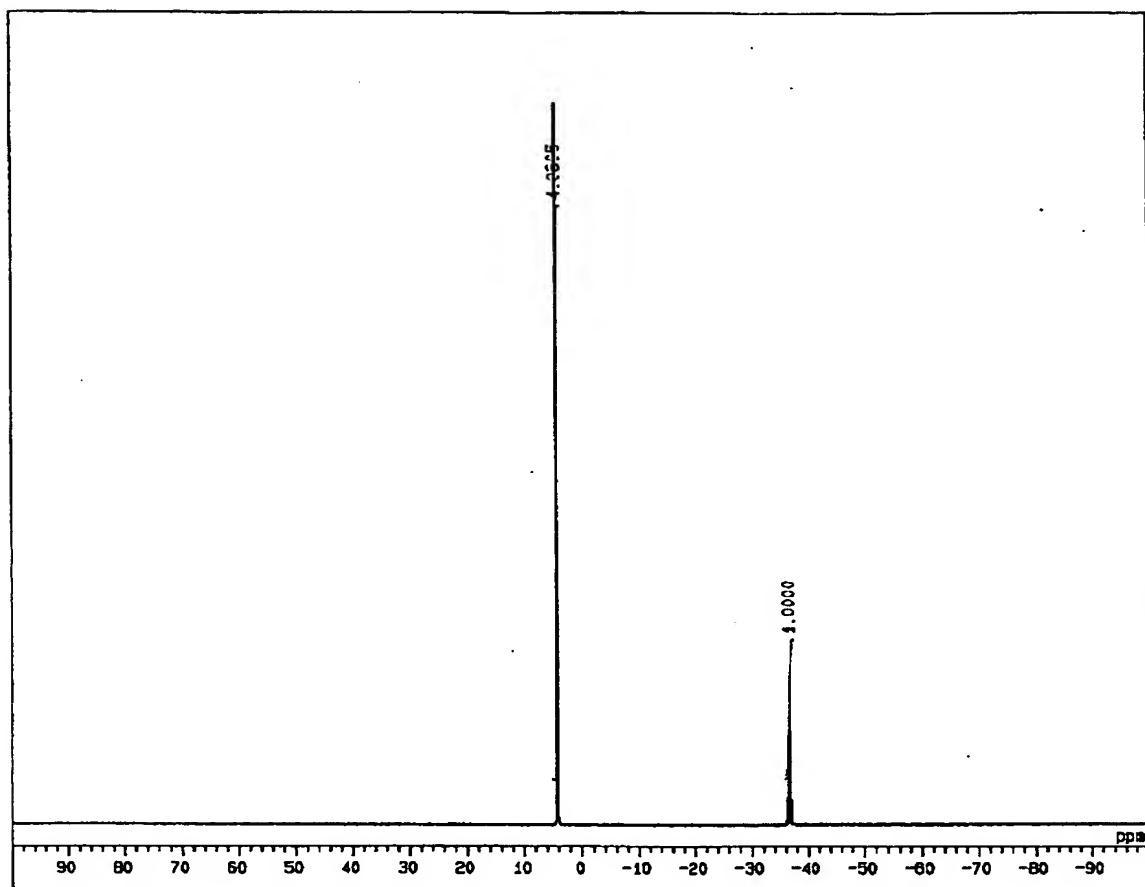
【図23】



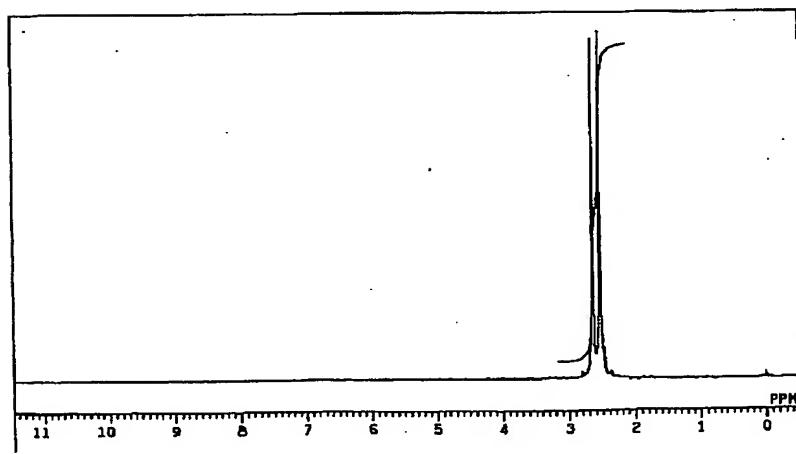
【図24】



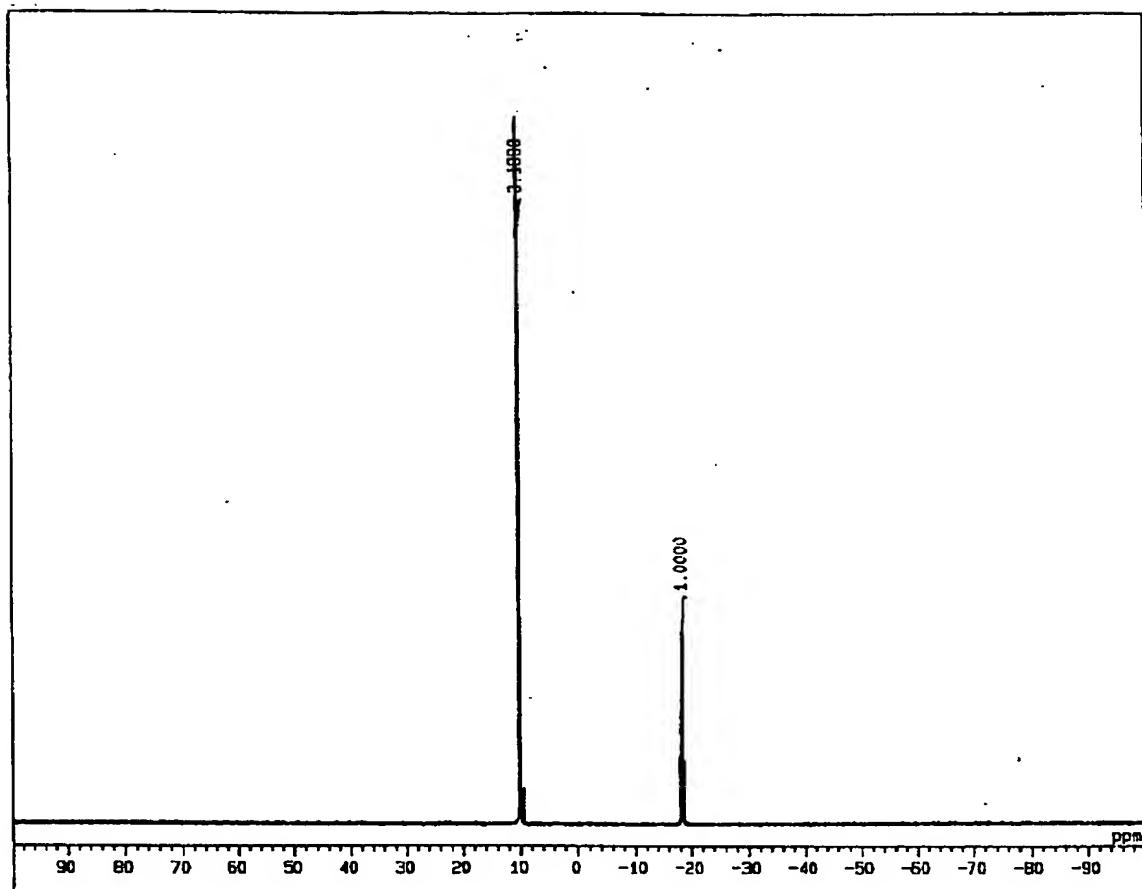
【図25】



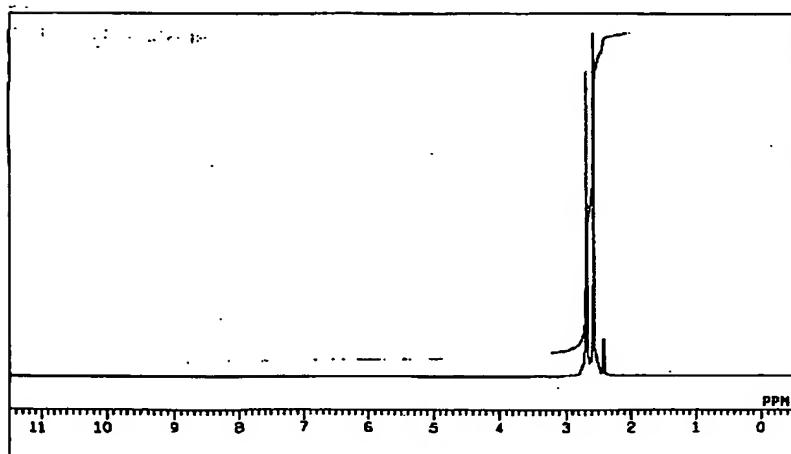
【図26】



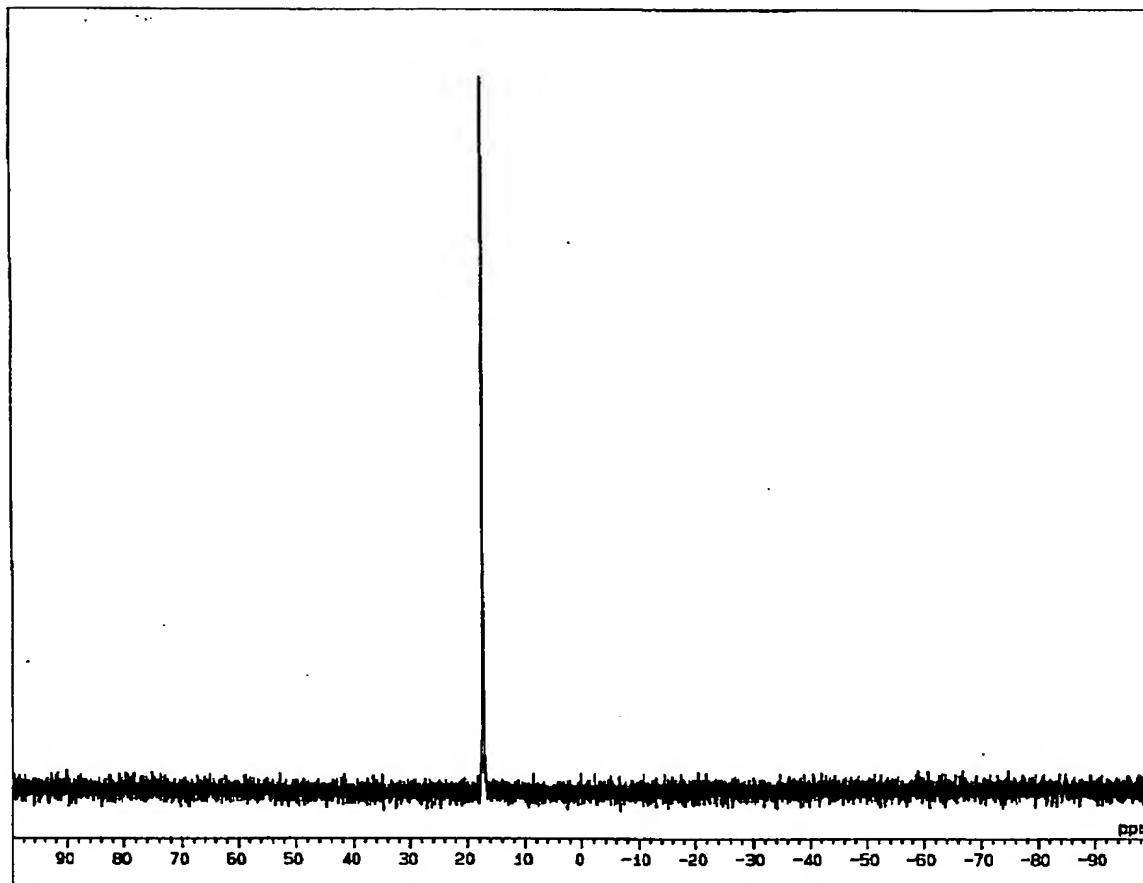
【図27】



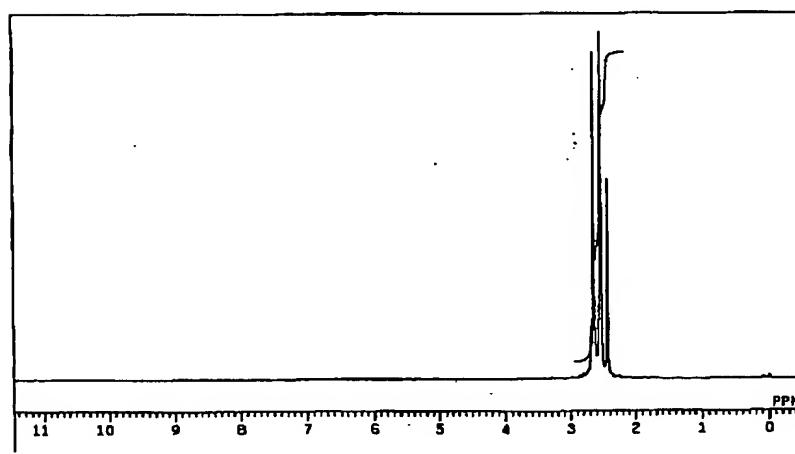
【図28】



【図29】



【図30】



【手続補正書】

【提出日】平成9年1月9日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0019

【補正方法】変更

【補正内容】

【0019】

【発明の実施の形態】本願の発明の一部は化学式(1)で表される活性水素化合物のホスファゼニウム塩であり、その製造法である。化学式(1)中のアニオンZⁿ⁻を導く活性水素化合物のうち、酸素原子上に活性水素原子を有する活性水素化合物とは、水であり、例えば蟻酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、イソ酪酸、ラウリン酸、ステアリン酸、オレイン酸、フェニル酢酸、ジヒドロ桂皮酸またはシクロヘキサンカルボン酸、安息香酸、パラメチル安息香酸または2-カルボキシナフタレン等の炭素数1~20個のカルボン酸であり、例えば蔴酸、マロン酸、こはく酸、マレイン酸、フマル酸、アジピン酸、イタコン酸、ブタンテトラカルボン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸またはピロメリット酸等の炭素数2~20個の2~6個のカルボキシル基を有する多価カルボン酸類であり、例えばN,N-ジエチルカルバミン酸、N-カルボキシピロリドン、N-カルボキシアニリンまたはN,N'-ジカルボキシ-2,4-トルエンジアミン等のカルバミン酸類であり、例えばメタノール、エタノール、ノルマルーブロパノール、イソプロパノール、ノルマルーブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、イソペンチルアルコール、tert-ペニチルアルコール、ノルマルーオクチルアルコール、ラウリルアルコール、セチルアルコール、シクロペニタノール、シクロヘキサンオール、アリルアルコール、クロチルアルコール、メチルビニルカルビノール、ベンジルアルコール、1-フェニルエチルアルコール、トリフェニルカルビノールまたはシンナミルアルコール等の炭素数1~20個のアルコール類であり、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、1,3-ブロパンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,4-シクロヘキサンジオール、トリメチロールプロパン、グリセリン、ジグリセリン、ペンタエリスリトールまたはジペンタエリスリトール等の炭素数2~20個の2~8個の水酸基を有する多価アルコール類であり、例えばグルコース、ソルビ

トール、デキストロース、フラクトースまたはシュクロース等の糖類またはその誘導体であり、例えばフェノール、2-ナフトール、2,6-ジヒドロキシナフタレンまたはビスフェノールA等の炭素数6~20個の1~3個の水酸基を有する芳香族化合物類であり、例えばポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシドまたはそれらのコポリマー等であって2~8個の末端を有しその末端に1~8個の水酸基を有するポリアルキレンオキシド類である。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0025

【補正方法】変更

【補正内容】

【0025】またホスファゼニウムカチオン中の同一窒素原子上の2個のRが互いに結合して環構造を形成する場合の該窒素原子に対する2価の置換基は、主鎖が炭素数4~6個の2価の炭化水素基であり（環は窒素原子を含んだ5~7員環となる）、好ましくは例えばテトラメチレン、ペンタメチレンまたはヘキサメチレン等であり、さらにはそれらの主鎖にメチルまたはエチル等のアルキル基が置換したものである。より好ましくは、テトラメチレンまたはペンタメチレンである。ホスファゼニウムカチオン中の、可能な全ての窒素原子についてこのような環構造をとっていても構わないし、一部であってもよい。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0049

【補正方法】変更

【補正内容】

【0049】またホスファゼニウムカチオン中の同一窒素原子上の2個のRが互いに結合して環構造を形成する場合の該窒素原子上の2価の炭化水素基は、4~6個の炭素原子からなる主鎖を有する2価の炭化水素基であり（環は窒素原子を含んだ5~7員環となる）、好ましくは例えばテトラメチレン、ペンタメチレンまたはヘキサメチレン等であり、また、それらの主鎖にメチルまたはエチル等のアルキル基が置換したものである。より好ましくは、テトラメチレンまたはペンタメチレンである。ホスファゼニウムカチオン中の、可能な全ての窒素原子についてこのような環構造をとっていても構わないし、一部であってもよい。

フロントページの続き

(31) 優先権主張番号 特願平8-114773
(32) 優先日 平8(1996)5月9日
(33) 優先権主張国 日本(JP)
(31) 優先権主張番号 特願平8-118851
(32) 優先日 平8(1996)5月14日
(33) 優先権主張国 日本(JP)
(31) 優先権主張番号 特願平8-133983
(32) 優先日 平8(1996)5月28日
(33) 優先権主張国 日本(JP)
(31) 優先権主張番号 特願平8-183545
(32) 優先日 平8(1996)7月12日
(33) 優先権主張国 日本(JP)

(72) 発明者 水谷一美
神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
東庄化学株式会社内
(72) 発明者 清野真二
神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
東庄化学株式会社内
(72) 発明者 園部善穂
神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
東庄化学株式会社内
(72) 発明者 高木卯三治
神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
東庄化学株式会社内